



M 2014

# **Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial**

**ANGELINA MARIA DA COSTA SANTOS MENDES**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA

NA FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM 27 DE MARÇO DE 2014

ÁREA CIENTÍFICA: ENGENHARIA QUÍMICA – PROCESSOS & PRODUTO

**Mestrado Integrado em Engenharia Química**

***Análise Estatística e Correlacional  
de Micropoluentes  
num Porto Marítimo Comercial***

**Dissertação de Mestrado**

de

**Angelina Maria da Costa Santos Mendes**

**Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação**

realizado em

**LEPABE** - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia

**LSRE/LCM** - Laboratory of Separation and Reaction Engineering/

Laboratório de Catálise e Materiais



Orientador na FEUP: **Professora Doutora Arminda Alves**

Co-orientadores na FEUP: **Doutor Rui Boaventura**

**Doutor Nuno Miguel Ratola Neto**



Universidade do Porto  
Faculdade de Engenharia  
**FEUP**

**Departamento de Engenharia Química**

**Março de 2014**

*Aos meus Pais  
e à minha Filha.*

## **Agradecimentos**

Começo por agradecer à minha Orientadora, Professora Doutora Arminda Alves, a oportunidade que me proporcionou e a sua dedicação a este projeto com excelência profissional e elevado valor humano.

Agradeço igualmente aos meus Co-orientadores, Doutor Rui Boaventura e Doutor Nuno Ratola, o apoio, a disponibilidade, o empenho e a competência.

O meu reconhecimento também à FEUP, pelos meios disponibilizados e sobretudo pelo (re)acolhimento caloroso, fazendo-me sentir regressada a casa.

Quero prestar um agradecimento especial às minhas grandes Amigas Marília e Teresa. Sem a sua motivação, eu não teria iniciado este projeto. Se uma ajudou a dirigir o meu pensamento nesse sentido, a outra foi o verdadeiro motor que o fez nascer.

Agradeço agora e sempre à minha Filha, aos meus Pais, às minhas Irmãs, Cunhado e Sobrinhos e aos meus Padrinhos, por estarem sempre presentes, por sorrirem e assim me transmitirem força. E não posso esquecer os meus Avós que sorriem ainda e sempre no meu coração.

A minha gratidão para a Elisabete, minha Amiga, colega, companheira. Sem ela, ter-me-ia sido muito difícil ultrapassar todas as pequenas e grandes dificuldades que a vida me foi colocando ao longo deste percurso. E obrigada também à Kalina e à Renata que tanto me entusiasmaram e apoiaram.

E agradeço a todos os meus Amigos, pelo apoio e pela força que me transmitiram, acreditando sempre que eu seria capaz.

Para concluir, agradeço a Deus, pela força que me dá e por ter colocado estas pessoas fantásticas no meu caminho.

### Resumo

A poluição causada por embarcações, plataformas e respetivas instalações de apoio tem vindo a aumentar ao longo dos anos, fruto do desenvolvimento industrial, com elevado impacto sobre os ecossistemas marinhos. É importante prevenir, controlar e minimizar designadamente os resíduos gerados por atividades portuárias e embarcações. O presente estudo foi desenvolvido no sentido de estudar e interpretar registos já existentes de níveis de micropoluentes nas águas de um porto marítimo comercial e relacionar os seus valores com vários fatores, contribuindo para a perceção dos fenómenos da poluição marítima e portuária.

Foram analisadas as concentrações totais de 16 hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs), determinadas em amostras de água de um porto marítimo comercial do hemisfério norte, recolhidas a duas profundidades (1 m e 9 m) em cada um de 10 pontos de amostragem, em 33 momentos distribuídos entre agosto de 2005 e outubro de 2007.

Os teores globais observados são iguais ou inferiores a  $1,9 \pm 0,4 \mu\text{g/L}$ , tendo-se constatado que não diferem de forma estatisticamente significativa entre as várias localizações de amostragem, nem entre as duas profundidades estudadas. Já no que diz respeito à comparação entre os vários momentos de amostragem, verificaram-se diferenças significativas o que indicou uma evolução temporal que foi explorada tanto global, como sazonalmente. Na pesquisa de tendências globais, encontraram-se algumas correlações positivas, lineares ou não, entre as concentrações totais de HAPs e o tempo, em vários pontos de amostragem e profundidades. A análise das séries temporais revelou que a sazonalidade e a aleatoriedade são as componentes mais importantes, com correspondentes taxas de variância total explicada entre 27,2 % e 54,8 % e entre 39,3 % e 65,8 %, respetivamente. Concluiu-se que os meses associados às maiores concentrações de HAPs são agosto, junho e abril, sem diferenças estatisticamente significativas entre si.

A análise do movimento portuário foi realizada com base em dados mensais desde janeiro de 2003 até dezembro de 2012. Concluiu-se que, enquanto que o número total de embarcações mensais tem vindo a diminuir significativamente no tempo, a arqueação bruta total tem vindo, também significativamente, a aumentar. A sazonalidade é importante, quando analisada, quer em termos de número total de embarcações (41,7 % de variância total explicada), quer em termos de arqueação bruta total (18,95 % da variância total). O mês de maio é aquele com maior movimentação, sem diferenças estatisticamente significativas

para julho, em termos de número total de embarcações, e para setembro e junho, em termos de arqueação bruta total.

Foi possível constatar que a sazonalidade do movimento portuário está algo relacionada com a das concentrações de micropoluentes, sendo que dois dos meses correspondentes aos mais elevados níveis de poluição (agosto e junho) se sucedem a alguns dos meses com mais movimento portuário (maio, junho e julho). A pesquisa subsequente revelou várias correlações positivas entre os níveis mensais dos micropoluentes-alvo e o movimento portuário do mês anterior, em vários pontos de amostragem e profundidades estudados.

Encontrou-se ainda uma associação positiva entre as concentrações dos HAPs e dois tipos de ocorrências na zona portuária, de cujos registos se dispõe: a lavagem de petroleiros e perfurações e rebentamentos.

**Palavras chave:** micropoluentes, poluição marinha, análise correlacional, análise de séries temporais

### Abstract

The contamination generated from vessels, platforms and respective supporting facilities has been increasing over the years as a result of the industrial developments, with high impact on marine ecosystems. It is important to prevent, control and minimize waste generated in particular by vessels and port activities. The current work was developed to study and interpret existing records on the levels of micropollutants in waters of a maritime trading port and relate their values to various factors contributing to the perception of the phenomena of maritime and port pollution.

Total concentrations of 16 polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), were analysed in water samples from a maritime trading port of the northern hemisphere, collected at two depths (1 m and 9 m) in each of 10 sampling points, comprising a total of 33 samplings distributed between August 2005 and October 2007.

Overall, the levels found are equal to or less than  $1.9 \pm 0.4 \mu\text{g/L}$ , and it was found that they do not differ with a statistic significance between the various sampling locations or the two depths studied. In regards to the comparison between the various sampling times, there are statistically significant differences, which indicated a temporal evolution, which was explored both globally and seasonally. In search of some behavioural trends, some positive, linear or not, correlations were found between the concentrations of total PAHs and time in several sampling sites and depths. The analysis of time series revealed that seasonality and randomness are the most important components with corresponding rates of total variance explained between 27.2 % and 54.8 % and between 39.3 % and 65.8 % respectively. It was concluded that the months associated with the highest concentrations of PAHs are August, June and April , with no statistically significant differences between them.

The analysis of port traffic was based on monthly data from January 2003 through December 2012. It was concluded that, while the total number of monthly vessels has declined significantly over time, the total gross tonnage has also significantly increased. Seasonality is significant in port traffic, when analyzed in terms of total number of vessels (41.7 % of the total variance explained) and in terms of gross tonnage (18.95 % of the total variance). The month of May is most favoured, with no statistically significant differences for July in the total number of vessels, and for September and June in terms of total tonnage.

It was also concluded that the seasonality of the port traffic is somewhat related to the seasonal concentrations of micropollutants, being that two of the months corresponding to the highest levels of pollution, August and June, follow months with the most port

movement, May, June and July. Subsequent research revealed several positive correlations between monthly levels of the target micropollutants and port traffic for the previous month at various sampling points and depths studied.

It was possible to positively associate the concentrations of PAHs to two types of events on the port area, from the data available: the washing of oil tankers and drilling and blasting.

**Keywords:** micropollutants, marine pollution, correlational analysis,  
time series analysis



## **Declaração**

Declara, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.

*27 de março de 2014*

---

## Índice

<b>Índice</b>	<b>i</b>
<b>Notação e Glossário</b>	<b>iv</b>
<b>1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Enquadramento e apresentação do projeto	1
1.2 Contributos do trabalho	1
1.3 Organização da dissertação	2
<b>2. Contexto e Estado de Arte</b>	<b>3</b>
2.1 O problema da poluição nos portos marítimos	3
2.1.1 Embarcações e poluição das águas do mar	3
2.1.2 Portos e atividades envolventes	4
2.1.3 Prevenção legal. Um exemplo: Portugal.	5
2.1.4 Caracterização do movimento de um porto	5
2.2 Micropoluentes	6
2.2.1 Micropoluentes, POPs e a Convenção de Estocolmo	6
2.2.2 Os micropoluentes estudados: HAPs. Características principais.	7
2.2.3 Normas de qualidade ambiental (NQA) portuguesas para HAPs	10
2.2.4 A presença de HAPs no Ambiente. Portos marítimos e águas do mar.	11
<b>3. Descrição Técnica</b>	<b>13</b>
3.1 Descrição dos dados analisados	13
3.2 Metodologia de análise dos dados	14
3.3 Análise descritiva dos dados disponíveis	15
3.3.1 Análise descritiva das concentrações totais de HAPs, por ponto e profundidade da amostragem	15
3.3.2 Análise descritiva das concentrações totais de HAPs, por momento de amostragem	16
3.3.3 Análise descritiva das ocorrências registadas	18
3.3.4 Análise descritiva dos movimentos portuários	19

---

<b>3.4</b>	<b>Análise comparativa das concentrações totais de HAPs entre pontos de amostragem e profundidades</b>	20
3.4.1	Análise comparativa entre pontos de amostragem	20
3.4.2	Análise comparativa entre profundidades	20
<b>3.5</b>	<b>Análise da evolução das concentrações totais de HAPs no tempo</b>	21
3.5.1	Análise comparativa entre os vários momentos de amostragem	21
3.5.2	Análise correlacional com o tempo	21
3.5.3	Análise das séries temporais – decomposição em componentes	24
3.5.4	Análise comparativa dos coeficientes de sazonalidade mensais	27
<b>3.6</b>	<b>Análise do movimento portuário</b>	28
3.5.1	Análise correlacional com o tempo	28
3.6.2	Análise das séries temporais – decomposição em componentes	31
3.6.3	Análise comparativa entre meses	32
<b>3.7</b>	<b>Análise da possível influência do movimento portuário sobre as concentrações totais de HAPs</b>	35
<b>3.8</b>	<b>Análise da influência das várias ocorrências registadas sobre as concentrações totais de HAPs</b>	39
<b>4.</b>	<b>Conclusões</b>	43
4.1	Objetivos realizados	43
4.2	Limitações e trabalho futuro	45
<b>Referências</b>		46
<b>Apêndice 1</b>	<b>Dados</b>	50
<b>Apêndice 2</b>	<b>Ferramentas estatísticas utilizadas</b>	59
A2.1	Medidas descritivas	59
A2.2	Correlação entre duas variáveis	62
A2.3	Decomposição e análise de séries temporais	66
A2.4	Comparação de médias, com base em amostras emparelhadas	68
A2.5	Comparação de médias, com base em amostras independentes	70
A2.6	Verificação do pressuposto da normalidade	71

---

Referências		72
Apêndice 3	Cálculos relacionados com a análise descritiva dos dados	73
Apêndice 4	Cálculos relacionados com a análise comparativa das concentrações totais de HAPs entre diferentes pontos de amostragem e profundidades	82
Apêndice 5	Cálculos relacionados com a análise correlacional das concentrações totais de HAPs no tempo e análise das séries temporais	84
Apêndice 6	Cálculos relacionados com a análise correlacional do movimento portuário no tempo e análise das séries temporais	90

## Notação e Glossário

### *Variáveis*

$AB$	arqueação bruta de um navio
$ABT$	arqueação bruta mensal total do porto
$A_{IQ}$	amplitude interquartílica amostral
$A_G$	amplitude global amostral
$b$	ordenada na origem de um ajuste linear amostral
$C$	componente de ciclicidade
$cv$	coeficiente de variação amostral
$D$	estatística do teste K-S
$d_i$	diferença entre os números de ordem do $i$ -ésimo par de observações amostrais
$E$	componente aleatória
$ET$	estatística do teste
$Fa_i$	frequência acumulada referente ao valor amostral $i$
$Fd_i$	função distribuição teórica referente ao valor amostral $i$
$g_1$	coeficiente de assimetria amostral
$g_2$	coeficiente de curtose amostral
$GL$	número de graus de liberdade
$GT$	arqueação bruta de um navio (do inglês, <i>gross tonnage</i> )
$k$	número de grupos
$m$	declive de um ajuste linear amostral
$me$	mediana amostral
$mo$	moda amostral
$m_3$	terceiro momento centrado amostral
$m_4$	quarto momento centrado amostral
$n$	dimensão amostral
$ne_k$	dimensão do grupo $k$ de valores repetidos
$ng$	número de grupos de valores repetidos
$NT$	número total mensal de embarcações no porto
$p$	valor de prova (do inglês, <i>p-value</i> )
$q_1$	primeiro quartil amostral
$q_3$	terceiro quartil amostral
$r$	coeficiente de correlação linear amostral de Pearson

$r_s$	coeficiente de correlação ordinal amostral de Spearman
$RSD$	desvio padrão relativo
$R^2$	coeficiente de determinação amostral; percentagem de variância explicada
$R^2_s$	percentagem de variância explicada pela componente sazonal
$R^2_T$	percentagem de variância explicada pela componente de tendência
$R^2_{Total}$	percentagem de variância total explicada pelo modelo
$s$	desvio padrão amostral
$S$	componente de sazonalidade; coeficiente de sazonalidade
$S^*$	cálculo intermédio da componente de sazonalidade
$s^2$	variância amostral
$sig$	sinal
$Ssig$	soma de sinais
$StdError$	erro padrão
$t$	tempo
$t_s$	variável com distribuição T de Student
$T$	componente de tendência
$TAB$	tonelagem de arqueação bruta
$Var[Ssig]$	variância de $Ssig$
$X$	variável
$\bar{x}$	média amostral (aritmética) de X
$Y$	variável
$\bar{y}$	média amostral (aritmética) de Y
$z$	variável com distribuição normal reduzida

### Letras gregas

$\alpha$	nível de significância; probabilidade de erro tipo I
$\beta_1$	ordenada na origem de um ajuste linear populacional
$\beta_2$	declive de um ajuste linear populacional
$\Delta$	diferença
$\eta$	mediana populacional
$\mu$	média populacional
$\rho$	coeficiente de correlação linear populacional de Pearson
$\rho_s$	coeficiente de correlação ordinal populacional de Spearman

### **Índices**

<i>A</i>	referente à amostra A
<i>B</i>	referente à amostra B
<i>i</i>	i-ésimo valor ou referente ao i-ésimo ano
<i>j</i>	j-ésimo valor ou referente ao j-ésimo mês
<i>k</i>	k-ésimo grupo de valores repetidos
<i>máx</i>	máximo
<i>mín</i>	mínimo

### **Lista de Siglas**

BPCs	Bifenilos policlorados
CM	Concentração máxima registada
CMA	Concentração máxima admissível
HAPs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos
HCB	Hexaclorobenzeno
$H_0$	Hipótese nula
$H_1$	Hipótese alternativa
MA	Média anual
NQA	Normas de qualidade ambiental
PAHs	Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (em inglês, <i>polycyclic aromatic hydrocarbons</i> )
POPs	Poluentes orgânicos persistentes
Pi	Ponto de amostragem i, $i = 1, 2, \dots, 10$
PiF	Ponto de amostragem i, $i = 1, 2, \dots, 10$ , água recolhida em profundidade (9m)
PiS	Ponto de amostragem i, $i = 1, 2, \dots, 10$ , água recolhida à superfície (1m)

### **Funções matemáticas**

*máx()* valor máximo de um conjunto de valores

# 1. Introdução

## 1.1 Enquadramento e apresentação do projeto

A poluição causada por embarcações, plataformas e respetivas instalações de apoio tem vindo a aumentar ao longo dos anos, fruto do desenvolvimento industrial, com elevado impacto sobre os ecossistemas marinhos. Atualmente, os navios transportam 90 % do comércio mundial (Internacional Maritime Organization, 2013). Apesar de a navegação marítima estar considerada como um meio de transporte pouco poluente (Internacional Maritime Organization, 2013), pelo seu grande fluxo, constitui no seu conjunto uma significativa fonte de emissão de poluentes. Nesse sentido, é importante prevenir, controlar e minimizar a poluição, designadamente os resíduos gerados por atividades portuárias e embarcações.

O presente estudo foi desenvolvido no sentido de estudar e interpretar registos já existentes de níveis de micropoluentes (hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, HAPs) nas águas de um porto marítimo comercial situado no hemisfério norte.

Definiu-se como objetivo principal a exploração de correlações entre concentrações de HAPs e diversos fatores. Particularmente, pretendeu-se analisar a evolução das concentrações destes compostos ao longo do tempo, global e sazonalmente, e também avaliar a sua possível correlação com o movimento portuário e com várias ocorrências potencialmente indutoras de poluição que se encontravam registadas.

Por motivos de confidencialidade, o porto em questão não é identificado ao longo do trabalho.

## 1.2 Contributos do trabalho

O trabalho apresentado contribui para a perceção dos reais fatores de poluição marítima e portuária. As conclusões atingidas permitem compreender a evolução dos níveis de HAPs nas águas portuárias ao longo do tempo, global e sazonalmente e a sua relação com o movimento portuário, também ele sazonal.

Para além disso, este estudo auxilia a compreensão e controlo dos fenómenos de poluição, avaliando quais os seus parâmetros indutores e aqueles que o não são.



### 1.3 Organização da dissertação

A presente dissertação está organizada em cinco partes fundamentais: Introdução, Contexto e Estado de Arte, Descrição Técnica, Conclusões e, por fim, Apêndices.

No presente capítulo de Introdução, o leitor poderá perceber a motivação e os objetivos fundamentais do trabalho, bem como a sua estrutura.

No segundo capítulo, Contexto e Estado de Arte, são introduzidos os conceitos essenciais à elaboração e compreensão do trabalho, bem como um breve historial sobre a ocorrência dos micropoluentes estudados no meio ambiente e algumas medidas aplicadas no sentido do seu controlo. É dada uma particular atenção à sua presença em águas marítimas e portos.

O terceiro capítulo, Descrição Técnica, expõe a metodologia de exploração dos dados e os resultados das técnicas estatísticas aplicadas, bem como as conclusões extraídas. O capítulo inicia-se com a descrição de todos os dados disponíveis para tratamento, ao que se segue a sua análise descritiva. Parte de seguida para a pesquisa de potenciais associações entre os níveis de poluição e os vários fatores considerados, nomeadamente a profundidade da água, as localizações das amostragens, o tempo, quer em tendência global, quer em sazonalidade, o movimento portuário e ainda ocorrências várias observadas e registadas nos momentos de amostragem.

No quarto capítulo, Conclusões, é feita a síntese das constatações do capítulo anterior e uma análise crítica dos resultados. Expõem-se as limitações encontradas ao longo do trabalho e sugerem-se estudos futuros.

Finalmente, o Apêndice 1 disponibiliza os dados que foram alvo de tratamento, enquanto que o Apêndice 2 contribui para uma melhor compreensão teórica das ferramentas estatísticas aplicadas e os Apêndices 3 a 6 incluem informação complementar sobre os cálculos realizados.

## **2. Contexto e Estado de Arte**

### **2.1 O problema da poluição nos portos marítimos**

O impacto causado sobre os ecossistemas marítimos pela poluição originada por embarcações, plataformas e suas instalações de apoio tem vindo a aumentar ao longo dos anos, fruto da evolução tecnológica (Internacional Maritime Organization, 2013). É importante prevenir, controlar e minimizar a poluição, designadamente os resíduos gerados nas atividades portuárias e pelas embarcações, bem como os malefícios das atividades envolventes, promovendo o recurso ao investimento em novas tecnologias e processos menos poluentes. Para proceder à implementação de ações corretivas e preventivas, é necessário identificar os riscos existentes.

#### **2.1.1 Embarcações e poluição das águas do mar**

Como resultado do crescimento industrial e da tendência para a globalização do comércio mundial, o transporte marítimo tem vindo a aumentar ao longo dos últimos anos, sobretudo após o surgimento do transporte por contentores. Atualmente, os navios asseguram 90% do comércio mundial (Internacional Maritime Organization, 2013).

Simultaneamente, a geografia portuária mundial alterou-se. “Cidades que eram grandes centros de comércio marítimo (...) perderam esse estatuto a favor de pequenas cidades distantes dos grandes centros populacionais” (d’ Almeida, 2010), difundindo as zonas afetadas a tais atividades.

É expectável que a poluição causada por embarcações, plataformas e instalações de apoio acompanhe estas evoluções, com elevado impacto sobre os ecossistemas marinhos. É imperioso prevenir, controlar e minimizar os seus efeitos, designadamente os resíduos gerados pelas atividades portuárias e embarcações, promovendo o recurso ao investimento em novas tecnologias e processos menos poluentes.

Para além dos acidentes com elevado impacto ambiental nomeadamente para o meio aquático, os navios e restantes embarcações emitem para a atmosfera materiais particulados, dióxido e monóxido de carbono, óxidos de enxofre e óxidos de azoto, entre outros, e são ainda fonte de poluição das águas, essencialmente por meio de resíduos oleosos, água de lastro, águas residuais, águas cinzentas, resíduos sólidos e resíduos de pintura.

Não obstante, tendo em conta a seu valor produtivo, o transporte marítimo é estatisticamente considerado o menos prejudicial ao ambiente (International Maritime Organization, 2013). Apesar disso, pelo grande fluxo que representa, constitui no seu conjunto uma significativa fonte de emissão de poluentes.

### **2.1.2 Portos e atividades envolventes**

A localização de um porto, para além do impacto da sua construção, origina uma elevada frequência de embarcações na região envolvente, com necessárias implicações para os ecossistemas marinhos. No entanto, as atividades potencialmente prejudiciais ao meio ambiente não podem ser reduzidas à construção das infraestruturas e ao tráfego marítimo.

Na verdade, para que o funcionamento normal de um porto seja assegurado, a demografia da região é alterada, não apenas pelos recursos humanos diretamente envolvidos, mas também pela estrutura social de suporte, como serviços, transportes e habitações, levando a um aumento de resíduos gerados e a maiores taxas de poluição. Também a manutenção do próprio porto envolve atividades potencialmente perturbadoras do meio ambiente, como dragagens, maquinaria a operar, limpezas e eventuais acidentes.

A atividade industrial e outras a ela associadas são frequentemente localizadas proximamente de zonas portuárias, pela facilidade, quer de transporte de matérias primas e combustíveis, quer de escoamento de produtos. A poluição daí decorrente afeta também necessariamente os ecossistemas marinhos, tanto pelos particulares efluentes líquidos e sólidos gerados, como por intermédio da contaminação da atmosfera. Rossini et al (2001) concluíram que as concentrações de BPCs, HCB e HAPs na atmosfera envolvente da Lagoa de Veneza são superiores, quase sempre em mais do dobro, nas zonas consideradas de impacto, próximas da zona industrial, em relação às zonas mais afastadas. Também Tasdemir e Esen (2007) concluíram no seu estudo levado a cabo na Turquia que as concentrações de HAPs no ar são sobretudo influenciadas pelo trânsito e pelas atividades industriais. Os mesmos autores constataram ainda que os níveis destes poluentes nos meios urbanos são superiores quando os ventos sopram das zonas mais industrializadas.

Muitos portos mundiais encontram-se situados na proximidade de empresas petrolíferas, estando por vezes mesmo incluídos na sua estrutura ramais de acesso. Atividades correntes, como descargas e lavagem ou manutenção de petroleiros, ou ainda derramamentos e outros acidentes eventuais são ainda fontes potenciais de poluentes para a água portuária e para as águas envolventes.

### 2.1.3 Prevenção legal. Um exemplo: Portugal.

No caso português, as primeiras medidas de prevenção de poluição marítima datam do século XIX (Oceanus Atlanticus, 2009). Apesar disso, apenas no início dos anos 70 foram tomadas medidas mais consistentes, segundo as quais se tornou definitivo e expressamente proibido o lançamento ou despejo nas águas do porto de quaisquer águas nocivas ou substâncias residuais, bem como de quaisquer outras substâncias ou resíduos que de algum modo possam poluir as águas, praias ou margens, tais como produtos petrolíferos ou misturas que os contenham (Ministério da Marinha, 1971). Dois anos mais tarde foram clarificadas as atribuições dos vários organismos integrantes do Ministério da Marinha na ação contra a poluição das águas. Foi ainda criado o Serviço de Combate à Poluição do Mar por Hidrocarbonetos (Ministério da Marinha, 1971, citado por Oceanus Atlanticus, 2009). Após os anos 80, e na sequência de vários acidentes marítimos, surgiu o Plano Mar Limpo reconhecendo que a responsabilidade do combate à poluição das águas marinhas e portos marítimos não pode ser atribuída exclusivamente à Marinha Portuguesa, (Presidência do Conselho de Ministros, 1993; Autoridade Marítima Nacional, 2013). São criados os Planos de Intervenção Regionais e Locais.

Em 2005, a Assembleia da República Portuguesa aprovou a Lei da Água, transpondo a Diretiva n.º 2000/60/CE para a ordem jurídica nacional. Esta Diretiva do Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia (2000) estabeleceu um enquadramento para a proteção generalizada das águas do planeta, fixando objetivos ambientais que, entre outros, pretendem evitar a continuação da degradação e melhorar o estado dos ecossistemas aquáticos. A Diretiva, bem como a sua transposição para a lei nacional sofreram atualizações desde então (ver, a título de exemplo, Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território, 2010).

### 2.1.4 Caracterização do movimento de um porto

O movimento de um porto pode ser medido em n.º de embarcações (*NT*) ou na arqueação bruta total (*ABT*), dos navios que o frequentam.

A arqueação bruta de um navio (*AB*, em inglês, *gross tonnage*, *GT*) é uma função do volume de todos os seus espaços interiores. Juntamente com a arqueação líquida, compõe a arqueação total, uma medida do volume interno de uma embarcação. A *AB* veio substituir a tonelagem de arqueação bruta (*TAB*) desde 1994. Apesar da sua designação, esta referia-se ao volume total de uma embarcação em termos de toneladas de arqueação, sendo que

cada uma destas unidades era equivalente a 100 ft<sup>3</sup> ou 2,83 m<sup>3</sup> (Internacional Convention on Tonnage Measurement of Ships, 1969).

Por seu lado a *AB*, atualmente em vigor a nível internacional, é uma grandeza adimensional, cujo valor é obtido por fórmulas de cálculo nas quais são envolvidos os volumes expressos em metros cúbicos, o número de passageiros, o pontal e a imersão de cada navio. Existem várias fórmulas de cálculo, definidas pelas entidades governamentais, que têm aplicabilidade consoante o tipo e função de cada embarcação (Ministério da Marinha, 1972).

A *AB* de um navio constitui inclusivamente referência para o cumprimento de leis, manobras e procedimentos de segurança. É também a base de cálculo dos emolumentos relativos a taxas portuárias (Ministério da Marinha, 1972).

## 2.2 Micropoluentes

### 2.2.1 Micropoluentes, POPs e a Convenção de Estocolmo

Micropoluentes são compostos encontrados na Natureza, em concentrações entre os ng/L e os µg/L e que de alguma forma são considerados potenciais ameaças para o Ambiente (Virkiute et al, 2010). Os micropoluentes podem ser encontrados na água, no solo ou no ar, ou em vários destes elementos, muitas vezes em ciclos (Hill, 2004).

Alguns micropoluentes estão classificados como poluentes orgânicos persistentes (POPs) pelo tratado internacional assinado em Estocolmo, em 2001, que ficou conhecido como Convenção de Estocolmo (em inglês, *Stockholm Convention*) e tem por objetivo proteger o meio ambiente da sua ação nefasta. Os POPs são substâncias químicas, essencialmente resultantes da evolução tecnológica, que apresentam um conjunto de malefícios significativos quer para o ambiente, quer para a saúde humana. As características que tornaram a sua presença no ambiente particularmente preocupante e levaram à necessidade dos seus controlo e eliminação são (Stockholm Convention, 2008a):

- Capacidade de persistência no tempo, ao longo de vários anos.
- Facilidade com que são transportados até grandes distâncias, vindo a ser depositados longe das suas fontes de libertação, em locais muitas vezes não controláveis.
- Bio-acumulação, ou seja a sua capacidade de serem armazenados cumulativamente nos tecidos gordos dos organismos vivos, transmissíveis pela cadeia alimentar.

- São causadores de alergias e hipersensibilidade.
- Potencialmente, atuam sobre os sistemas imunológico, reprodutivo e nervoso.
- São agentes cancerígenos e afetam o desenvolvimento dos organismos vivos.
- Pelas anteriores, exercem um efeito adverso sobre a biodiversidade.

O tratado foi assinado por 151 países, mas, na verdade, até hoje vários ainda não o ratificaram. Portugal fê-lo através do Decreto de Lei n.º 15/2004 de 3 de Junho (Ministério dos Negócios Estrangeiros, 2004).

No passado, vários POPs contribuíram para o bem estar da Humanidade. Os pesticidas permitiram o controle de doenças humanas, como a malária, e permitiram o aumento da produção de alimentos, eliminando pragas (Hill, 2004). Vários POPs ou seus derivados são subprodutos industriais, resultando de avanços tecnológicos da Humanidade, como a produção de pesticidas ou o branqueamento do papel (Assunção e Pesquero, 1999). Não obstante, ao longo do tempo, os seus efeitos negativos tornaram-se evidentes.

A Convenção define várias regras, sempre baseadas no princípio da precaução, que abrangem aspetos como a redução e eliminação da produção dos POPs, os seus utilização e manuseamento em segurança, regras para importação e exportação destes compostos e, claro, procedimentos para tratamento ou eliminação dos POPs existentes (Agência Portuguesa do Ambiente, 2013).

Inicialmente, a Convenção reconheceu 12 POPs (Stockholm Convention, 2008b). No seu quarto encontro, em 2009, foram acrescentados à lista outros 9 poluentes (Stockholm Convention, 2008c). Foi constituído um comité científico para avaliar novos químicos que venham a ser propostos à Convenção (Stockholm Convention, 2008d).

Os POPs estão classificados em três categorias: pesticidas, químicos industriais e sub-produtos. Os 21 POPs atualmente referenciados são: aldrina, clordano, DDT, dieldrina, heptacloro, mirex, toxafeno, e lindano na categoria de pesticidas; hexabromobifenilo e éteres tetrabromodifenílico, pentabromodifenílico, hexabromodifenílico e heptabromodifenílico, ácido sulfônico perfluorooctano e seus sais, fluoreto sulfónico de perfluorooctano na categoria de produtos químicos industriais, hexaclorobenzeno (HCB) e pentaclorobenzeno, presentes nas 3 categorias, bifenilos policlorados (BPCs) nas categorias de químicos industriais e também de sub-produtos e finalmente  $\alpha$ -hexaclorociclohexano e  $\beta$ -hexaclorociclohexano em ambas as categorias de pesticidas e subprodutos (Stockholm Convention, 2008b e 2008c).




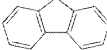
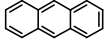
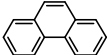
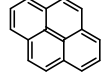
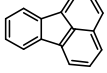
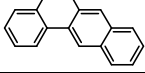
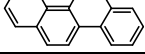
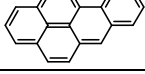
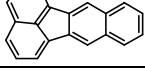
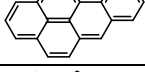
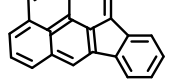
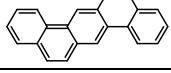
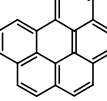
### 2.2.2 Os micropoluentes estudados: HAPs. Características principais.

Os hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs) compõem uma família de mais de 100 compostos orgânicos, cuja característica é serem formados por dois ou mais anéis aromáticos condensados. Na tabela 2.1, podem ser consultadas as fórmulas químicas e de

estrutura dos compostos incluídos no presente trabalho, bem como algumas das suas propriedades físicas principais.

**Tabela 2.1** – Fórmulas químicas e de estrutura e algumas propriedades físicas dos HAPs estudados.

*Fonte: US Dept Health Human Services (1995), citado por Schrlau (2007).*

Nome	Fórmula molecular	Fórmula de estrutura	Massa molecular relativa	Ponto de fusão (°C)	Ponto de ebulição (°C)	Pressão de vapor (kPa)
Naftaleno	$C_{10}H_8$		128,17	80,6	218	0.012
Acenaftileno	$C_{12}H_8$		152,19	94,0	265	0.004
Acenafteno	$C_{12}H_{10}$		154,21	95,0	279	$5.81 \times 10^{-4}$
Fluoreno	$C_{13}H_{10}$		166,22	116	295	$4.16 \times 10^{-5}$
Antraceno	$C_{14}H_{10}$		178,23	218	340	$2.26 \times 10^{-6}$
Fernantreno	$C_{14}H_{10}$		178,23	100	340	$9.04 \times 10^{-5}$
Pireno	$C_{16}H_{10}$		202,25	156	404	$3.33 \times 10^{-7}$
Fluoranteno	$C_{16}H_{10}$		202,25	111	375	$6.66 \times 10^{-7}$
1,2-Benzo[a]antraceno	$C_{18}H_{12}$		228,29	160	438	$2.93 \times 10^{-9}$
Criseno	$C_{18}H_{12}$		228,29	256	448	$8.38 \times 10^{-8}$
Benzo[b]fluoranteno	$C_{20}H_{12}$		252,31	167	357	$6.66 \times 10^{-8}$
Benzo[k]fluoranteno	$C_{20}H_{12}$		252,31	216	480	$7.86 \times 10^{-12}$
Benzo[a]pireno	$C_{20}H_{12}$		252,31	176	495	$7.45 \times 10^{-10}$
Indeno[1,2,3-cd]pireno	$C_{22}H_{12}$		276,33	162	536	$1.33 \times 10^{-12}$
Dibenzo[a,h]antraceno	$C_{22}H_{14}$		278,35	266	524	$1.33 \times 10^{-11}$
Benzo[ghi]perileno	$C_{22}H_{12}$		276,33	278	500	$1.39 \times 10^{-11}$

Os HAPs são sólidos à temperatura ambiente e apresentam elevados pontos de fusão e de ebulição, baixas pressões de vapor e fraca solubilidade em água (United States Department of Health and Human Services, 1995).

Estes compostos são produzidos pela combustão incompleta de matéria orgânica, sob condições propícias de quantidade de oxigénio disponível, pressão e temperatura, sendo que a sua produção aumenta linearmente entre os 400 e 1000°C (Caruso e Alaburda, 2008). Assim, podem ser produzidos, por ação do Homem, por queima de carvão, escapes de veículos, fumo de tabaco, etc ou ainda por fontes naturais como erupções vulcânicas ou incêndios espontâneos (Caruso e Alaburda, 2008). Amigo et al (2011) compararam os teores de HAPs detetados em agulhas de pinheiro em vários locais em Portugal e concluíram que as concentrações são mais significativas em zonas urbanas ou industriais ou ainda naquelas fortemente afetadas por fogos florestais. Ainda num estudo de Kwon e Choi (2014), os veículos e os complexos industriais foram considerados os maiores agentes de poluição ambiente por HAPs, numa cidade da Coreia do Sul.

Alguns HAPs são semivoláteis, podendo ainda sofrer transporte atmosférico a longas distâncias. Os HAPs menos voláteis com 4 e 6 anéis aromáticos, não obstante as suas características hidrofóbicas, são adsorvidos por material particulado, onde são predominantemente encontrados. Por esse motivo, estes compostos podem ser transportados em meios aquáticos adsorvidos nas partículas suspensas vindo a acumular-se em depósitos de sedimentos (Kraleva et al, 2012). Tendem também a ser acumulados em tecidos lipídicos de plantas e animais, incapazes de os transformarem. Oliva et al (2010) concluíram existirem correlações significativas entre as concentrações de HAPs no fígado de *Solae senegalensis*, um tipo de solha, e as concentrações de HAPs em sedimentos colhidos na região de Huelva (Espanha).

Apesar de quimicamente estáveis, os HAPs são suscetíveis de oxidação e fotodegradação. As moléculas com 4 ou mais anéis aromáticos são biodegradáveis aerobicamente, formando dihidrodíóis, mas a velocidade de degradação diminui com o aumento do número de anéis (Caruso e Alaburda, 2008).

Entre os malefícios para a saúde humana, incluem-se as suas características carcinogénicas e mutagénicas comuns a muitos compostos da família. A exposição humana aos HAPs pode ocorrer por inalação, pela pele ou por ingestão, quer por alimentos sólidos, quer por bebidas. Inclusivamente, a confeção das refeições por métodos envolvendo altas temperaturas, como grelhar, assar e fritar pode levar ela própria à produção de HAPs. A exposição durante o período de gravidez está relacionada com baixo peso à nascença, nascimento prematuro e mal-formações cardíaca (National Cancer Institute, 2013).



Alguns derivados de HAPs fazem parte da lista dos POPs indicados pela Convenção de Estocolmo (2008c), como , por exemplo, o hexabromobifenilo e os éteres tetrabromodifenílico, pentabromodifenílico, hexabromodifenílico e heptabromodifenílico.

### 2.2.3 Normas de qualidade ambiental (NQA) portuguesas para HAPs

Embora nem todos os HAPs estejam ainda classificados como POPs (Convenção de Estocolmo, 2008b e 2008c), alguns compostos desta família considerados mais perigosos estão contemplados na Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro (AR, 2005) que transpõe a Diretiva n.º 2000/60/CE (Parlamento Europeu e do Conselho da União Europeia, 2000) para a ordem jurídica portuguesa, bem como nas suas atualizações (ver, por exemplo, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2005).

As normas de qualidade ambiental (NQA), em Portugal, para águas não doces superficiais são expressas em média anual (MA) e concentração máxima admissível (CMA). Os seus valores para os HAPs considerados no Decreto Lei n.º 103/2010 de 24 de Setembro (Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2010), podem ser consultados na tabela 2.2.

**Tabela 2.2** – Normas de qualidade ambiental (NQA) portuguesas, para águas não doces superficiais, expressas em média anual (MA) e concentração máxima admissível (CMA) de HAPs, de acordo com o Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de setembro (Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2010).

NOTA: n.a. significa não aplicável.

Composto ou conjunto de compostos	NQA	
	MA/(µg/L)	CMA/(µg/L)
Naftaleno	1,2	n.a.
Antraceno	0,1	0,4
Fluoranteno	0,1	1
Benzo(b)fluoranteno e Benzo(k)fluoranteno (soma de concentrações)	0,03	n.a.
Indeno[1,2,3-cd]pireno e Benzo(ghi)perileno (soma de concentrações)	0,002	n.a.
Benzo[a]pireno	0,05	0,1
<b>Soma</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>

### 2.2.4 A presença de HAPs no Ambiente. Portos marítimos e águas do mar.

Vários registos atestam a presença de HAPs em águas marítimas e fluviais, bem como no ar, nos solos e em sedimentos aquáticos. Garnaga e Stukova (2008) encontraram somas das concentrações de 8 HAPs de 137 ng/L no Mar Báltico e 82 ng/L no Lago de Curlândia. Huang et al (2003) analisaram as concentrações de 16 HAPs na água do Rio Jinsha, no Sudoeste da China e verificaram que estas variaram entre os 21,89 µg/L e 382,8 µg/L. Também no Golfo de Izmit, Mar de Marmara, Turquia, Telli-Karakoç et al (2002) encontraram no seu estudo 1,16 a 13,68 µg/L para a concentração total de 16 HAPs na água. Os mesmos autores detetaram também a presença destes micropoluentes nos mexilhões da zona. Já as concentrações totais de 17 HAPs, com três a cinco anéis, em sedimentos provenientes do porto de Nápoles (Itália), situava-se entre 9 e 31 774 ng/g (Sprovieri et al, 2007)

A industrialização, o tráfego e a densidade populacional parecem ser fatores influenciadores de maiores concentrações destes compostos. Liu et al (2014) concluíram que as concentrações atmosféricas de HAPs são entre 10 a 20 vezes superiores em Chicago e Cleveland (Estados Unidos da América) por comparação a regiões mais rurais na Europa (República Checa). Huang et al (2003) verificaram que as concentrações de HAPs diminuíam ao longo da corrente do rio Jinsha e associaram esta constatação à maior densidade industrial a montante do curso de água.

Os acidentes de derramamento de petróleo elevam substancialmente as concentrações destes compostos. Reddy e Quinn, (2001) estudaram a costa Rhode Island, EUA, após um acidente de derramamento de petróleo e concluíram que a soma das concentrações de HAPs na água próxima atingiu em certos locais 115 µg/L. No mesmo estudo, verificaram ainda que, em coluna, os compostos mais leves foram removidos mais rapidamente do que os compostos mais pesados, o que indicia que a presença destes últimos na água é mais prolongada.

O tipo de combustíveis utilizados parece estar relacionado com a presença destes micropoluentes. Liu et al (2014) concluíram que as concentrações de HAPs na atmosfera são inferiores em regiões nas quais o petróleo e o gás natural são as principais fontes de energia do que naquelas onde o carvão e lenha são os combustíveis primários predominantes.

Vários estudos apontam para uma sazonalidade anual dos níveis de HAPs no ambiente. O trabalho de Ratola et al (2010) conclui que os teores de HAPs em agulhas de pinheiro em Portugal (29 localizações) atingem os seus picos no inverno, diminuindo em

seguida até ao verão e voltando a aumentar na transição desta estação para o outono. Dvorská et al (2012) estudaram as concentrações destes micropoluentes no ar da Europa Central, entre 1996 e 2009, e concluíram que os seus valores foram cerca de 6 vezes superiores durante os meses de inverno, por comparação aos meses de verão. As concentrações mais elevadas destes compostos na atmosfera entre janeiro e fevereiro foram associadas por Liu et al (2014) à maior quantidade de combustíveis fósseis processados nessa época do ano pela necessidade de aquecimento de interiores.

### 3. Descrição Técnica

#### 3.1 Descrição dos dados analisados

Os HAPs em amostras de águas provenientes do porto em estudo foram analisados no LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Bioengenharia e Energia, sob responsabilidade da Professora Doutora Arminda Alves. Estas análises resultaram de um estudo mais abrangente de caracterização da qualidade das águas, incluindo a determinação de BPCs, de HAPs e de HCB, realizado sob a coordenação do Doutor Rui Boaventura, investigador do Laboratório Associado LSRE/LCM.

Neste trabalho, são focalizados os resultados das somas das concentrações de 16 HAPs, [HAPs], (ver tabela 2.1), em 10 locais de um porto marítimo comercial, situado no hemisfério norte, tanto em águas superficiais como em águas mais profundas, em 33 momentos diferentes compreendidos entre agosto de 2005 e outubro de 2007.

O método de recolha de dados inclui-se entre os métodos não probabilísticos de amostragem subjetiva, uma vez que os locais, as profundidades e os momentos de recolha das tomas foram os indicados pela entidade responsável da zona portuária.

Os pontos de amostragem estão designados por P1, P2, etc até P10. Os pontos P3, P4, P5 e P9 estão localizados no interior do porto, numa zona de bacia. Os pontos P6, P7 e P8 situam-se numa zona de canal. Os pontos P1 e P2 localizam-se no exterior do porto, mas junto à sua entrada. Já o ponto P10 é localizado fora do porto, ao largo.

Os registos disponibilizados referem-se às concentrações detetadas em amostras recolhidas a duas profundidades diferentes: água superficial (1 m de profundidade) e água mais profunda (9 m de profundidade). A designação de cada ponto de amostragem é por vezes acrescida da letra F, no caso de a amostra ser proveniente de água profunda, ou da letra S, no caso de a mesma ter sido recolhida próximo da superfície livre.

Este trabalho foca apenas as concentrações totais dos poluentes estudados, e não as concentrações parciais dos compostos individuais, sendo este estudo remetido para trabalhos futuros. Assim, os valores aqui estudados podem ser consultados em Apêndice 1, tabela A1.1.

Sempre que o valor da concentração total se situou abaixo do limite de deteção de 12 ng/L, para efeito deste tratamento de dados, foi considerado igual a 0 ng/L.

Os registos disponibilizados incluem também a indicação de ocorrências associadas cronologicamente às amostragens, nomeadamente, descargas de

hidrocarbonetos nas proximidades, dragagens, perfurações ou rebentamentos, lavagem de petroleiros, manchas de óleo visíveis ou descargas de águas residuais (ver Apêndice A1, tabela A1.2).

Foi ainda possível aceder ao registo do movimento mensal do porto<sup>1</sup>, quer em termos de número de embarcações, quer traduzido em arqueação bruta total, desde janeiro de 2003 até dezembro de 2012. Estes dados podem ser consultados em Apêndice 1, tabela A1.3.

### 3.2 Metodologia de análise dos dados

As variáveis dependentes deste estudo são: a soma das concentrações dos 16 HAPs analisados, [HAPs], o movimento mensal do porto, medido em número total de navios, *NT*, e em arqueação bruta total, *ABT*, e a ocorrência ou não de vários acontecimentos registados aquando da amostragem das águas.

Como variáveis independentes, considerou-se o local da amostragem e a sua profundidade, no estudo das [HAPs], e o tempo, ou o momento de amostragem, *t*, no estudo de todas as variáveis dependentes.

O estudo estatístico dos dados iniciou-se por uma análise descritiva do valores das variáveis dependentes em termos de localização, dispersão, assimetria e curtose (ver Apêndice 2, secção A2.1).

Seguidamente, na análise mais aprofundada dos valores de [HAPs], procedeu-se à pesquisa de diferenças entre pontos de amostragem, profundidades e momentos de amostragem (teste de Friedman e teste T para amostras emparelhadas, ver Apêndice 2, secção A2.4) e de correlações com o tempo (teste de Mann-Kendall e teste ao coeficiente linear de Pearson, ver Apêndice 2, secção A2.2). Elaborou-se ainda uma análise de séries temporais (Apêndice 2, secção A2.3), para cada ponto de amostragem e profundidade (modelo aditivo), e, na sua sequência, fez-se a comparação de valores médios dos coeficientes de sazonalidade calculados entre meses (teste T para amostras emparelhadas ou teste do sinal, secção A2.4, em Apêndice 2).

Os valores relativos ao movimento portuário foram explorados sob a forma das variáveis *NT*, *ABT* e ainda do quociente *ABT/NT*. Para cada uma delas, pesquisaram-se correlações com o tempo (teste ao coeficiente linear de Pearson, secção A2.2, em Apêndice 2) e realizou-se a decomposição das séries temporais segundo um modelo aditivo (secção

---

<sup>1</sup> A fonte será mantida na confidencialidade, para que a identificação do porto não seja revelada.

A2.3, em Apêndice 2). Os meses foram posteriormente comparados em termos de valor médio dos conjuntos de valores de *ABT* e *NT* registados (teste T para amostras emparelhadas, ver secção A2.4, em Apêndice 2).

Pesquisaram-se possíveis correlações entre as [HAPs] e as variáveis mais representativas do movimento portuário (teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson e teste ao coeficiente de correlação ordinal de Spearman, ver secção A2.2, em Apêndice 2).

Finalmente procuraram-se possíveis associações entre as ocorrências registadas e os valores de [HAPs] (teste MWW, na secção A2.5, em Apêndice 2).

Sempre que exigido, o pressuposto da normalidade foi verificado pelo teste K-S (descrito na secção A2.6, em Apêndice 2).

O nível de significância,  $\alpha$ , adotado ao longo do trabalho para a realização dos testes de hipóteses foi sempre igual a 0,05.

Na elaboração dos cálculos necessários, utilizaram-se os *softwares* Excel-2003 e SPSS (versão 19).

### 3.3 Análise descritiva dos dados disponíveis

#### 3.3.1 Análise descritiva das concentrações totais de HAPs, por ponto e profundidade da amostragem

Foram calculadas medidas descritivas (apresentadas em Apêndice A2, secção A2.1) para o conjunto dos 33 valores de concentrações totais de HAPs (um por cada momento de amostragem) em cada ponto e profundidade da toma de água. Os resultados obtidos podem ser consultados em Apêndice 3, na tabela A3.1.

Todos os pontos de amostragem e diferentes profundidades analisadas evidenciam um grande número de concentrações nulas (não detetáveis), com o terceiro quartil igual a 0 ng/L que significa que pelo menos 75 % das concentrações totais são nulas ou não detetáveis. A exceção é o ponto P4, em água profunda, no qual esta medida descritiva é igual a 50 ng/L sendo no entanto a mediana igual a 0 ng/L, garantindo pelo menos 50 % de valores nulos ou não detetáveis. Concomitantemente, sem exceção, a assimetria revelou-se significativamente positiva, uma vez que  $g_1/ErrStd > 1,96$  (Pestana e Gageiro, 2003; ver resultados dos cálculos em Apêndice 2, secção A2.1) e a curtose é elevada porque  $g_2/ErrStd > 1,96$  (idem) característica de amostras leptocúrticas, o que confirma uma

distribuição de frequências com elevada acumulação em valores nulos. Não obstante, a dispersão é sempre elevada com coeficientes de variação próximos de 200 % ou superiores.

Na tabela 3.1, estão registados os valores máximos e média anual de 2006 de concentrações de HAPs, por ponto de amostragem e profundidade estudados. No cálculo da média anual, apenas foram tomados os valores respeitantes a 2006 pelo motivo de ser esse o único ano para o qual há registos disponíveis em todos os meses. A título de exemplo, estes valores foram comparados com as normas de qualidade ambiental portuguesas, apresentadas na tabela 2.2, na secção 2.2.3, de acordo com o Decreto-Lei n.º 103/2010 de 24 de setembro (Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território, 2010). No período total de amostragem, os pontos P2 e P8 em profundidade e os pontos P3 e P4 em águas superficiais apresentaram em algum momento concentrações superiores à soma das máximas admitidas para o conjunto de compostos desta família contemplados nessa Lei (1500 ng/L). Não há quaisquer outros valores registados que ultrapassem aquele limite. Todos os pontos e profundidades apresentaram média anual em 2006 dentro dos limites fixados. Estas comparações deverão ser encaradas de forma pouco significativa, não só porque o conjunto de compostos não coincide com o que é referido no Decreto-Lei, mas também porque tal análise deverá ser realizada de forma individual ou sob a forma dos pequenos agrupamentos de micropoluentes indicados legalmente, o que não foi praticável neste trabalho, uma vez que não se estudaram as concentrações individuais por limitações da extensão do projeto.

As concentrações totais de HAPs encontradas são da mesma ordem de grandeza das registadas por Garnaga e Stukova (2008) no Mar Báltico e nitidamente inferiores às estudadas por Huang et al (2003) na água do Rio Jinsha, no Sudoeste da China, e Telli-Karakoç et al (2002) no Golfo de Izmit, na Turquia (ver secção 2.2.4).

### **3.3.2 Análise descritiva das concentrações totais de HAPs, por momento de amostragem**

Foram calculadas medidas descritivas para o conjunto dos 20 valores de concentrações totais de HAPs (correspondentes aos vários locais e profundidades) em cada momento de amostragem. Os resultados obtidos podem ser consultados em Apêndice 3, na tabela A3.2.

Algumas amostragens apresentam os valores todos nulos ou não detetáveis em todos os locais de amostragem e profundidades. É o caso das amostras de 3 de novembro de 2005, 9 de fevereiro de 2006, 4 de abril de 2006, 25 de julho de 2006, 8 de agosto de 2006, 7 de novembro de 2006, 16 de janeiro de 2007 e 6 de fevereiro de 2007.

**Tabela 3.1** – [HAPs] totais médias em 2006 (MA) e máximas (CM) entre agosto de 2005 e outubro de 2007, em cada ponto de amostragem e profundidade estudados. Os valores que ultrapassam a soma das concentrações máximas admissíveis (CMA) fixadas pelas NQA de Portugal estão assinalados a negrito.

Profundidade	Ponto de amostragem	[HAPs]/(ng/L)		<i>Datas nas quais a [HAPs] é superior à soma das CMA</i>
		MA (2006)	CM	
Águas profundas	P1	64,89	602	---
	P2	68,39	<b>1732</b>	9 de outubro de 2007
	P3	19,50	399	---
	P4	135,06	809	---
	P5	19,17	345	---
	P6	0,00	603	---
	P7	15,11	654	---
	P8	41,11	<b>1673</b>	10 de abril de 2007
	P9	83,78	595	---
	P10	39,72	1371	---
Águas superficiais	P1	41,44	898	---
	P2	17,06	324	---
	P3	40,94	<b>1908</b>	7 de agosto de 2007
	P4	39,89	<b>1549</b>	7 de agosto de 2007
	P5	0,00	1230	---
	P6	75,11	721	---
	P7	33,06	1399	---
	P8	94,28	764	---
	P9	49,50	993	---
	P10	20,39	844	---

Em relação às restantes amostragens, na maioria, o terceiro quartil é igual a 0 ng/L, o que significa que pelo menos 75 % das concentrações totais são nulas ou não detetáveis. São exceções:

- as amostragens realizadas em 27 de junho de 2006, 10 de abril de 2007 e 9 de outubro de 2007, no entanto nestas a mediana é nula, significando que pelo menos 50 % dos valores também o são,



- a amostragem de 12 de junho de 2007 e na qual a mediana é igual ao 3º quartil (898 ng/L), mas o primeiro quartil é nulo, também o sendo portanto pelo menos 25 % dos valores,

- e a amostragem de 7 de agosto de 2007, na qual não há qualquer valor nulo; aliás a esta data de amostragem corresponde a maior média amostral, comparativamente às demais datas e será alvo de análise mais pormenorizada (ver secção 3.6).

A dispersão é elevada com coeficientes de variação compreendidos entre 77,69 % e 447,2 % (excetuam-se as amostragens com valores todos nulos, para as quais esta medida descritiva não está definida).

A assimetria apenas foi analisada para as amostragens com os valores não todos nulos ou não detetáveis e revelou-se quase sempre significativamente positiva, já que  $g_1/ErrStd > 1,96$  (Pestana e Gageiro, 2003; ver resultados de cálculo em Apêndice A2, secção A2.1), à exceção das amostragens de 25 de agosto de 2005, 27 de junho de 2006, 10 de abril de 2007 e 7 de agosto de 2007, nas quais não há sintoma de assimetria significativa.

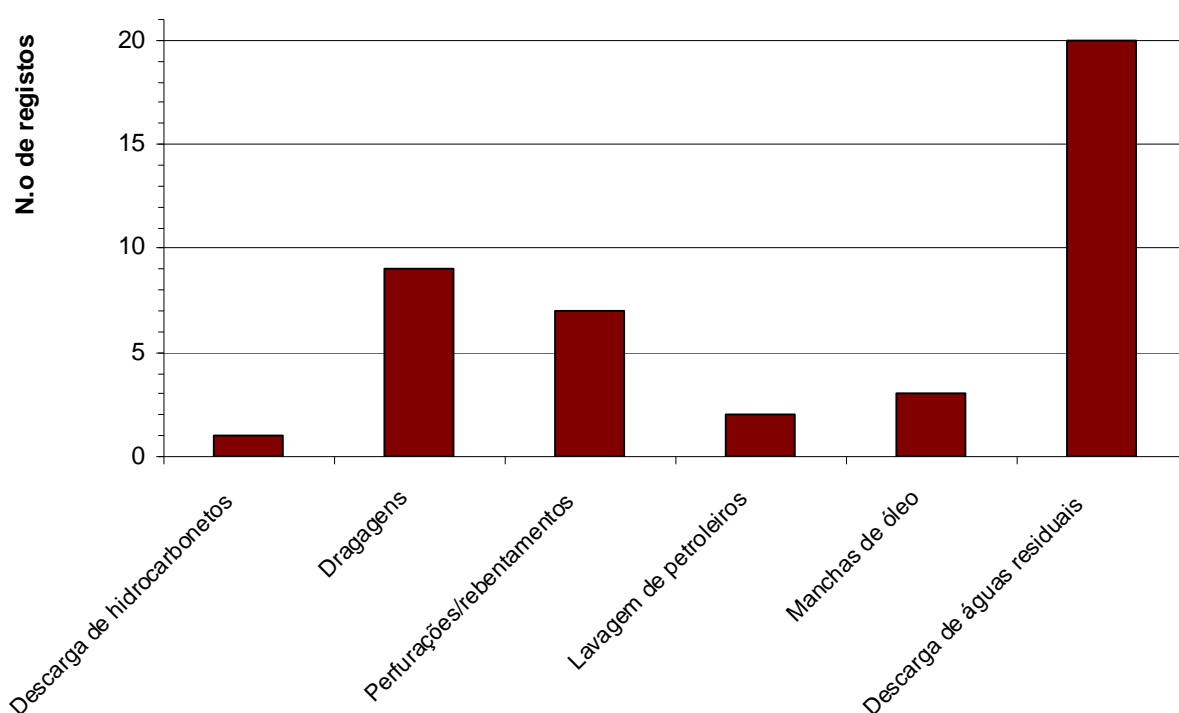
De modo semelhante, a curtose apenas foi analisada em relação às amostragens com os valores não todos nulos ou não detetáveis. Esta característica revelou ser quase sempre elevada ( $g_2/ErrStd > 1,96$ ; Pestana e Gageiro, 2003; ver Apêndice A2, secção A2.1) característica de amostras leptocúrticas, confirmando uma distribuição de frequências com elevada acumulação em valores nulos ou não detetáveis de concentrações, com exceção das amostragens de 25 de agosto de 2005, 27 de junho de 2006 e 7 de agosto de 2007, que apresentam características mesocúrticas ( $-1,96 \leq g_2/ErrStd \leq 1,96$ ). É de notar que coincidentemente as amostras mesocúrticas não apresentam sintoma de assimetria significativa.

### 3.3.3 Análise descritiva das ocorrências registadas

As ocorrências registadas nos vários momentos de amostragem incluem: descargas de hidrocarbonetos nas proximidades, dragagens no porto referenciadas aos pontos de amostragem, lavagem de petroleiros, presença de manchas de óleo visíveis na superfície da água e descarga de águas residuais, estando estas à exceção das primeiras referenciadas a pontos de amostragem. Estes registos podem ser consultados em Apêndice 1, tabela A1.2.

Na figura 3.1, pode observar-se o número de registos de cada tipo de ocorrência. Os valores aí representados estão registados na tabela A3.3, em Apêndice 3. A descarga de águas residuais é o acontecimento mais frequente (moda amostral), seguido de dragagens e perfurações ou rebentamentos.

A descarga de água residuais ocorreu quase sempre junto do ponto de amostragem P4, e minoritariamente junto do ponto P8. As dragagens ocorreram junto dos pontos P4, P5, P6 e P7. Perfurações e rebentamentos verificaram-se junto dos pontos P5, P6, P7 e P8. A lavagem de petroleiros foi registada apenas 1 vez junto do ponto P4 e 2 vezes junto do ponto P8. As manchas de óleo visíveis são ocasionais e foram observadas apenas uma vez em cada um dos pontos P2, P3 e P8. A descarga de hidrocarbonetos não está referenciada a nenhum ponto de amostragem (ver tabela A3.4 em Apêndice 3).



**Figura 3.1** – Número de amostragens (entre as 33 estudadas) nas quais coincidiram registos de cada tipo de ocorrência.

### 3.3.4 Análise descritiva dos movimentos portuários

A análise do total do movimento portuário centrou-se no estudo de três variáveis: número de embarcações, *NT*, arqueação bruta total, *ABT*, e o quociente entre as duas anteriores. Na tabela A3.5, Apêndice 3, podem ser consultados os valores calculados para algumas medidas descritivas destes conjuntos de dados.

A dispersão é relativamente baixa (coeficientes de dispersão inferiores a 16 %).

A variável *NT* não apresenta assimetria significativa, enquanto que se observa assimetria positiva significativa para a variável *ABT* e para o quociente *ABT/NT* ( $g_1/StdError > 1,96$ ; Pestana e Gageiro, 2003; ver secção A2.1, em Apêndice 2; resultados apresentados na tabela A3.5, em Apêndice 3).

Para nenhuma das variáveis estudadas são observados sintomas de curtose significativamente diferente da característica da distribuição normal, uma vez que os quocientes  $g_2/StdError$  apresentam constantemente valores entre -1,96 e 1,96 (Pestana e Gageiro, 2003; ver resultados de cálculo na tabela A3.5, Apêndice 3).

### **3.4 Análise comparativa das concentrações totais de HAPs entre pontos de amostragem e profundidades**

#### **3.4.1 Análise comparativa entre pontos de amostragem**

A comparação da presença de poluentes entre diferentes pontos de amostragem foi realizada separadamente para águas superficiais e águas mais profundas. Dado tratar-se de amostras emparelhadas, aplicou-se o teste de Friedman (resultados em Apêndice 4, tabela A4.1). Os valores de prova encontrados, 0,584 e 0,993, respetivamente para o conjunto de amostras recolhidas em águas profundas e superficiais, revelam não haver quaisquer diferenças estatisticamente significativas na presença dos micropoluentes entre os vários pontos de amostragem.

#### **3.4.2 Análise comparativa entre profundidades**

Apesar de as amostras em cada local de amostragem e profundidade não serem normalmente distribuídas (teste K-S,  $p=0,000$ , em todas as amostras, ver Apêndice A4, tabela A4.2), foi possível aplicar o teste T para comparação das médias de duas amostras emparelhadas na pesquisa de diferenças entre os dois níveis de profundidade, em cada ponto de amostragem, já que os grupos têm dimensão superior a 30. Constata-se não haver evidência estatística de que existam diferenças nas quantidades destes micropoluentes entre as águas superficiais e as águas mais profundas ( $p \geq 0,059$ , ver Apêndice 4, tabela A4.3).

### 3.5 Análise da evolução das concentrações totais de HAPs no tempo

#### 3.5.1 Análise comparativa entre os vários momentos de amostragem

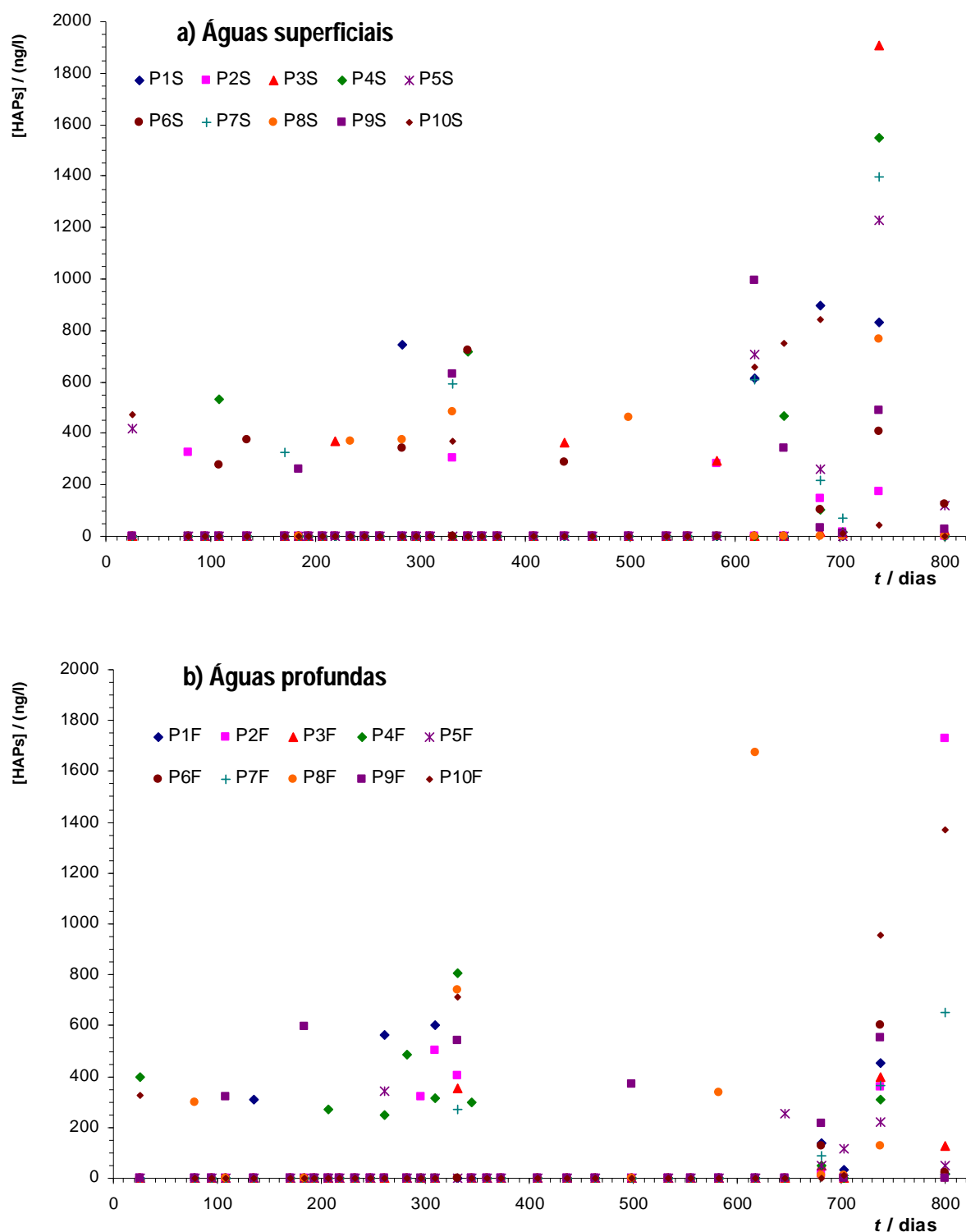
A comparação da presença de poluentes entre os diferentes momentos de amostragem foi realizada separadamente para águas superficiais e águas mais profundas. Dado tratarem-se de amostras emparelhadas, empregou-se uma vez mais o teste de Friedman (Apêndice 5, tabela A5.1). Os valores de prova encontrados, ambos iguais a 0,000, respetivamente para o conjunto de amostras recolhidas em águas profundas e superficiais, revelam que há pelo menos um momento de amostragem significativamente diferente de outro, em termos da presença dos micropoluentes. Esta constatação remete para o estudo dos níveis de micropoluentes ao longo do tempo, que se segue neste trabalho.

#### 3.5.2 Análise correlacional com o tempo

As figuras 3.2 a) e b) ilustram as concentrações totais de HAPs registadas nos 10 locais de amostragem, à superfície e também em águas mais profundas, ao longo do tempo. Os valores podem ser consultados em Apêndice 3, tabela A3.3. A ambas as profundidades parece observar-se uma tendência para o crescimento no tempo.

A pesquisa de uma possível qualquer correlação da concentração total de HAPs com o tempo revela que esta é significativa em alguns pontos e níveis de profundidades (teste de Mann Kendall,  $p \leq 0,0417$ ; ver tabela A5.2 em Apêndice 5), nomeadamente, em P1, P9 e P10 em água superficial, em P5, P6 e P7, em água profunda e no ponto P3 a ambas as profundidades (ver tabela 3.2).

Por seu lado, a pesquisa de uma possível correlação linear das concentrações totais de HAPs com o tempo revela que esta é apenas significativa em alguns pontos e níveis de profundidades (teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson,  $p \leq 0,0417$ ; ver tabela A5.3 em Apêndice 5), nomeadamente, em P1 e P5, em águas superficiais, em P2, P6 e P10, em águas mais profundas, e em P7 a ambas as profundidades, como mostra a tabela 3.2.



**Figura 3.2** – Concentração total dos HAPs estudados, em função do tempo, nos 10 pontos de amostragem: **a)** Águas superficiais (1 m). **b)** Águas profundas (9 m).

NOTA:  $t = 1$  corresponde ao dia 1 de agosto de 2005.

**Tabela 3.2 –** Resultados da pesquisa correlacional da concentração total de HAPs, em ng/L, com o tempo, em dias.

Ponto de amostragem	Profundidade da água recolhida	Qualquer correlação (teste de Mann-Kendall)		Correlação linear (teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson)	
		<i>p</i>	Conclusão	<i>p</i>	Conclusão
<b>P1</b>	Profunda	0,1168	Correlação não significativa.	0,7542	Correlação não significativa.
	Superficial	<b>0,0448</b>	<b>Correlação significativa.</b>	<b>0,0252</b>	<b>Correlação significativa.</b>
<b>P2</b>	Profunda	0,0517	Correlação não significativa.	<b>0,0304</b>	<b>Correlação significativa.</b>
	Superficial	0,1510	Correlação não significativa.	0,5246	Correlação não significativa.
<b>P3</b>	Profunda	<b>0,0168</b>	<b>Correlação significativa.</b>	0,0621	Correlação não significativa.
	Superficial	<b>0,0069</b>	<b>Correlação significativa.</b>	0,0612	Correlação não significativa.
<b>P4</b>	Profunda	0,8184	Correlação não significativa.	0,4803	Correlação não significativa.
	Superficial	0,0639	Correlação não significativa.	0,1149	Correlação não significativa.
<b>P5</b>	Profunda	<b>0,0047</b>	<b>Correlação significativa.</b>	0,0528	Correlação não significativa.
	Superficial	0,0611	Correlação não significativa.	<b>0,0371</b>	<b>Correlação significativa.</b>
<b>P6</b>	Profunda	<b>0,0072</b>	<b>Correlação significativa.</b>	<b>0,0300</b>	<b>Correlação significativa.</b>
	Superficial	0,4193	Correlação não significativa.	0,8018	Correlação não significativa.
<b>P7</b>	Profunda	<b>0,0030</b>	<b>Correlação significativa.</b>	<b>0,0045</b>	<b>Correlação significativa.</b>
	Superficial	0,0517	Correlação não significativa.	<b>0,0417</b>	<b>Correlação significativa.</b>
<b>P8</b>	Profunda	0,0525	Correlação não significativa.	0,2594	Correlação não significativa.
	Superficial	0,0517	Correlação não significativa.	0,2827	Correlação não significativa.
<b>P9</b>	Profunda	0,6104	Correlação não significativa.	0,6193	Correlação não significativa.
	Superficial	<b>0,0067</b>	<b>Correlação significativa.</b>	0,0679	Correlação não significativa.
<b>P10</b>	Profunda	0,1156	Correlação não significativa.	<b>0,0250</b>	<b>Correlação significativa.</b>
	Superficial	<b>0,0365</b>	<b>Correlação significativa.</b>	0,0835	Correlação não significativa.

### 3.5.3 Análise das séries temporais – decomposição em componentes

Na análise das séries temporais, tentou identificar-se as componentes de tendência e de sazonalidade. A componente de ciclicidade foi negligenciada, uma vez que a extensão do período de recolha dos dados não permite a sua identificação. Considerou-se como período principal o ano e como subperíodo para pesquisa de sazonalidade o mês.

Dado existirem nalguns casos dois registos no mesmo mês do mesmo ano, decidiu-se nesses casos, e apenas para esta parte do estudo, incluir unicamente o registo mais tardio, por se considerar ser aquele que melhor traduz a acumulação de poluentes ao longo do mês e ainda por coerência com os meses nos quais apenas se dispõe de um registo, sendo que se verificou que este é tendencialmente tomado no fim do mês.

A análise foi realizada separadamente para cada ponto de amostragem e para cada nível de profundidade, num total de 20 tratamentos independentes. Aplicou-se o método aditivo. Para a componente de tendência considerou-se um ajuste linear a todos os dados de cada tratamento, em função do tempo em meses, sendo  $t=1$  correspondente ao mês de janeiro de 2005. Já na análise da componente de sazonalidade, uma vez que não estão disponíveis dados de todos os meses em todos os anos analisados, foi necessário contornar esta questão. Para tal, no cálculo dos coeficientes de sazonalidade finais, utilizou-se a média dos valores de cada subperíodo efetivamente existentes e procedeu-se à sua correção, para que a soma de todos os coeficientes seja igual a zero. Um exemplo destes cálculos pode ser consultado em Apêndice 5, tabela A5.4. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.3.

A componente de tendência revela-se quase sempre pouco significativa, explicando no máximo 20,7 % da variância total, no ponto P1 à superfície, e 20,8 %, em P7 em profundidade.

A componente de sazonalidade demonstra uma influência superior com valores de variância explicada sempre igual ou superior a 27,2 % (ponto P2 em profundidade), atingindo 54,8 % no ponto P10 em águas superficiais. É de notar que este último ponto é o único situado fora da zona portuária, indiciando talvez que a sua sazonalidade possa ser atribuída sobretudo a fatores climáticos.

A componente aleatória tem um peso bastante significativo, entre 39,3 % e 65,8 % da variância total.

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela 3.3 –** Resultados da análise das séries temporais a cada ponto de amostragem e nível de profundidade: componentes de tendência,  $T$ , e sazonalidade,  $S$ , e variância explicada e não explicada pelo modelo.

Ponto e profundidade		P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
<b>Tendência</b>	$m$	0,872	15,939	17,833	0,470	4,024	17,565	-5,377	11,164	3,643	12,527
	$T = m \cdot t + b$	42,29	-241,04	-261,20	40,26	-47,43	-263,99	209,00	-98,93	-35,34	-153,50
<b>Sazonalidade</b>  $S$	janeiro	-54,85	-54,15	-53,31	-44,32	-23,28	-42,20	-100,78	-97,32	-31,88	-64,49
	fevereiro	-55,73	-70,09	-71,14	-44,79	-27,31	-59,77	<b>38,60</b>	-108,49	-35,52	-77,02
	março	-56,60	-86,03	-88,97	<b>95,74</b>	-31,33	<b>69,67</b>	-90,03	-119,65	-39,17	-89,54
	abril	<b>225,53</b>	<b>204,03</b>	-106,80	-45,73	-35,36	-94,90	<b>40,35</b>	-130,82	<b>129,69</b>	<b>251,43</b>
	maio	-58,34	-117,91	<b>36,36</b>	-46,20	-39,38	-112,46	-79,27	<b>92,52</b>	<b>81,05</b>	-114,60
	junho	<b>9,29</b>	<b>315,15</b>	<b>67,53</b>	<b>181,33</b>	<b>157,59</b>	-121,53	<b>355,60</b>	-101,65	-26,10	<b>3,88</b>
	julho	-43,08	-149,78	-160,30	-39,64	-47,43	-141,09	<b>81,98</b>	<b>201,69</b>	<b>3,26</b>	-139,65
	agosto	<b>94,94</b>	<b>207,24</b>	<b>48,19</b>	<b>13,87</b>	<b>105,69</b>	<b>576,23</b>	<b>140,26</b>	<b>407,85</b>	<b>37,81</b>	<b>473,32</b>
	setembro	-56,60	-86,03	-88,97	-45,26	-31,33	-77,33	-90,03	-119,65	-39,17	-89,54
	outubro	-51,47	-101,97	<b>470,53</b>	<b>62,27</b>	<b>6,64</b>	<b>35,10</b>	-78,98	-130,82	-27,14	-62,40
	novembro	-53,11	-22,27	-17,64	-43,39	-15,24	-7,07	-111,54	<b>192,51</b>	-24,59	-39,44
	dezembro	<b>100,02</b>	-38,21	-35,47	-43,86	-19,26	-24,64	-106,16	-86,16	-28,24	-51,96
<b>Variância explicada</b>	Tendência	0,2%	20,7%	14,0%	0,1%	8,2%	11,6%	4,3%	5,7%	8,6%	10,7%
	Sazonalidade	35,5%	34,5%	27,2%	47,1%	38,9%	28,2%	45,8%	28,8%	35,0%	45,0%
	Total	35,6%	55,3%	41,2%	47,2%	47,1%	39,8%	50,1%	34,5%	43,6%	55,7%
	Não explicada	64,4%	44,7%	58,8%	52,8%	52,9%	60,2%	49,9%	65,5%	56,4%	44,3%

NOTA:  
t é o tempo em meses,  
sendo t=1 correspondente  
a janeiro de 2005

NOTA:  
Os coeficientes de  
sazonalidade positivos  
são assinalados a negrito.

continua



Tabela 3.3 – Continuação.

Ponto e profundidade		P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
<b>Tendência</b>	<i>m</i>	5,966	-0,230	9,353	15,199	7,321	4,527	-0,352	8,796	16,368	8,570
	$T = m \cdot t + b$	-95,20	96,60	-140,72	-203,61	-25,66	-11,68	111,43	-73,16	-208,45	-54,12
<b>Sazonalidade</b>  S	janeiro	-10,75	-84,68	-25,11	-70,55	-112,86	-67,21	<b>196,13</b>	<b>39,05</b>	-71,32	-106,75
	fevereiro	-16,71	-84,45	-34,47	-85,75	-120,18	-71,74	-101,02	-100,25	-87,69	-115,32
	março	-22,68	-84,22	-43,82	-100,94	<b>42,00</b>	<b>109,24</b>	-100,67	-109,04	-104,06	-123,89
	abril	-28,65	-83,99	-53,17	<b>186,86</b>	<b>701,68</b>	-80,79	-100,31	<b>378,66</b>	-120,42	<b>195,54</b>
	maio	-34,61	-83,76	-62,52	-131,34	-142,14	-85,32	-99,96	44,87	-136,79	<b>233,47</b>
	junho	<b>23,92</b>	-32,53	<b>107,62</b>	<b>259,96</b>	<b>226,54</b>	<b>153,15</b>	<b>279,89</b>	<b>196,57</b>	<b>204,34</b>	<b>455,90</b>
	julho	-46,54	<b>277,20</b>	-75,23	-126,24	-150,78	-94,37	-99,26	-138,23	-163,03	-152,17
	agosto	<b>184,29</b>	<b>50,88</b>	<b>87,87</b>	<b>380,59</b>	-77,51	<b>182,93</b>	<b>83,98</b>	<b>62,42</b>	<b>339,98</b>	<b>57,35</b>
	setembro	-22,68	-84,22	-43,82	-100,94	-127,50	-76,26	-100,67	-109,04	-104,06	-123,89
	outubro	-21,98	<b>53,34</b>	<b>164,83</b>	-116,14	-35,49	-80,79	-100,31	-108,50	<b>336,58</b>	-132,46
	novembro	<b>1,18</b>	<b>52,86</b>	-6,41	-40,15	-98,22	-58,15	<b>59,43</b>	-73,86	-38,58	-89,61
	dezembro	-4,78	<b>103,59</b>	-15,76	-55,35	-105,54	<b>169,32</b>	<b>82,78</b>	-82,65	-54,95	-98,18
<b>Variância explicada</b>	Tendência	13,4%	0,0%	20,8%	13,0%	2,3%	2,8%	0,0%	7,0%	12,2%	5,9%
	Sazonalidade	29,0%	34,5%	29,5%	33,8%	43,0%	31,4%	42,9%	37,7%	32,6%	54,8%
	Total	42,4%	34,5%	50,3%	46,9%	45,3%	34,2%	42,9%	44,7%	44,9%	60,7%
	Não explicada	57,6%	65,5%	49,7%	53,1%	54,7%	65,8%	57,1%	55,3%	55,1%	39,3%

NOTA:  
t é o tempo em meses,  
sendo t=1 correspondente  
a janeiro de 2005

NOTA:  
Os coeficientes de  
sazonalidade positivos  
são assinalados a negrito.

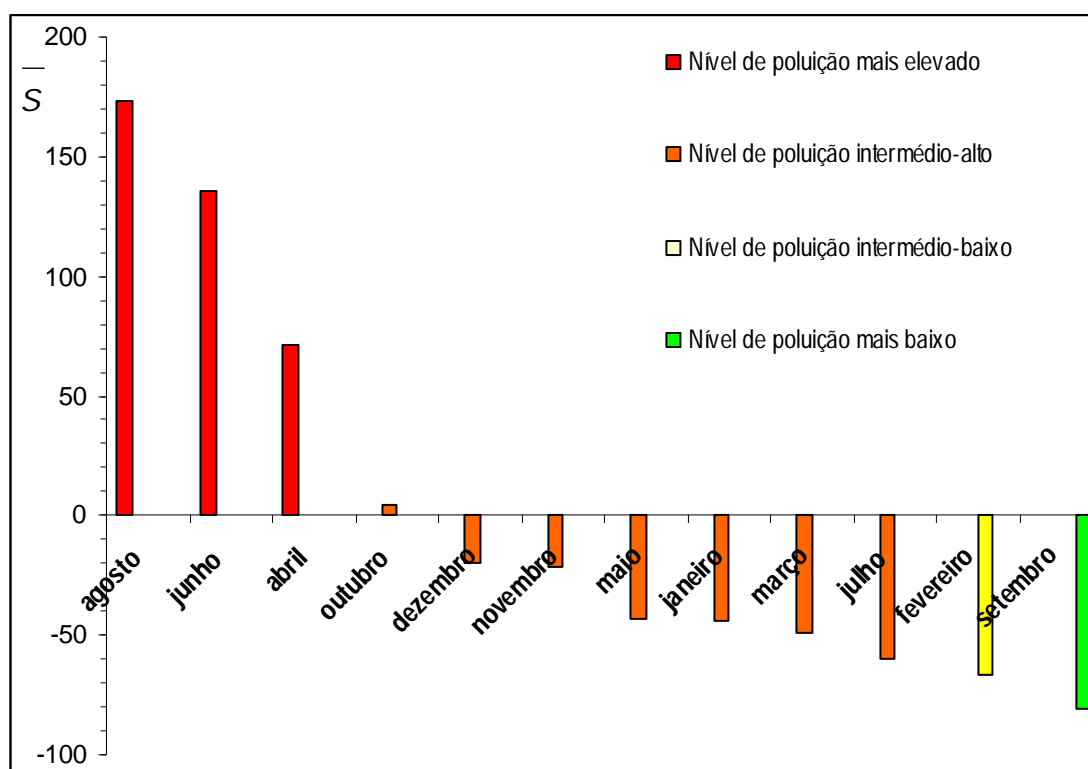
### 3.5.4 Análise comparativa dos coeficientes de sazonalidade mensais

Uma vez calculados, procedeu-se ao estudo comparativo dos coeficientes de sazonalidade, para o conjunto de todos os pontos de amostragem e profundidades, no sentido de avaliar se existem efetivamente meses mais propensos à presença dos micropoluentes estudados.

Para realizar esta análise, os meses foram inicialmente ordenados de forma decrescente dos valores médios de todos os índices de sazonalidade,  $\bar{S}$ , entre os vários pontos de amostragem e profundidades (ver tabela A5.5, em Apêndice 5). Seguidamente comparou-se o mês correspondente ao maior valor médio (no caso, o mês de agosto) com os meses subsequentes na ordem estabelecida até que fosse encontrado um caso de diferença média estatística significativa. O mês significativamente diferente do primeiro foi então comparado com os seus subsequentes até estabelecimento de uma nova diferença significativa, etc. Os teste aplicados nestas comparações foram o teste T para amostras emparelhadas e, sempre que o pressuposto da normalidade das diferenças não foi verificado (teste K-S), o teste do Sinal, uma vez que as diferenças que não apresentaram distribuição normal também não foram consideradas simétricas, inviabilizando a utilização do teste de Wilcoxon (ver tabela A5.6, Apêndice 5).

Desta forma, foi possível agrupar os meses nos quatro grupos representados na figura 3.3. Os meses com coeficientes médios de sazonalidade mais elevados são agosto, junho e abril, sem diferenças estatisticamente significativas entre si; os meses com menores destes valores são setembro e fevereiro, embora estatisticamente diferindo um do outro.

Liu et al (2014) constataram serem os meses de janeiro e de fevereiro os mais propícios à presença de HAPs na atmosfera. Sendo esses meses tipicamente chuvosos, seria de prever que as concentrações em água acompanhassem esse comportamento sazonal. Porém, neste estudo, verifica-se que estes meses são correspondentes a coeficientes de sazonalidade médios negativos. Já alguns meses de verão como junho e agosto, indicados ainda também por Dvorská et al (2012) e Ratola et al (2010) como propícios a níveis menores de micropoluentes (na atmosfera ou na biosfera), estão incluídos no grupo dos meses com maiores níveis destes micropoluentes nas águas. Sendo assim, as conclusões acima apresentadas indicam que a sazonalidade verificada no porto em questão não estará relacionada principalmente com o ciclo anual de condições climáticas, mas sim com outros fenómenos sazonais ou esporádicos.



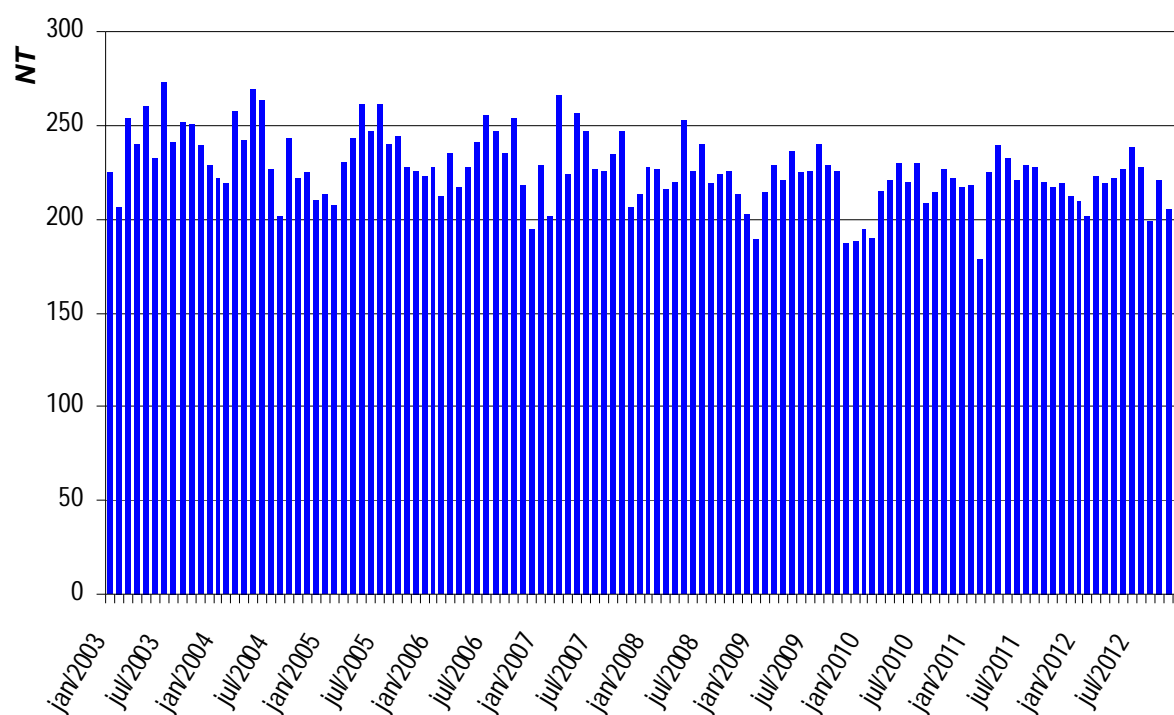
**Figura 3.3** – Valores médios mensais dos coeficientes de sazonalidade, entre os vários pontos de amostragem e profundidades estudadas, para as concentrações totais de HAPs, em ng/L.

*NOTA: Os grupos foram estabelecidos exclusivamente com base em diferenças estatisticamente significativas e não correspondem a quaisquer critérios pré-estabelecidos legais ou outros.*

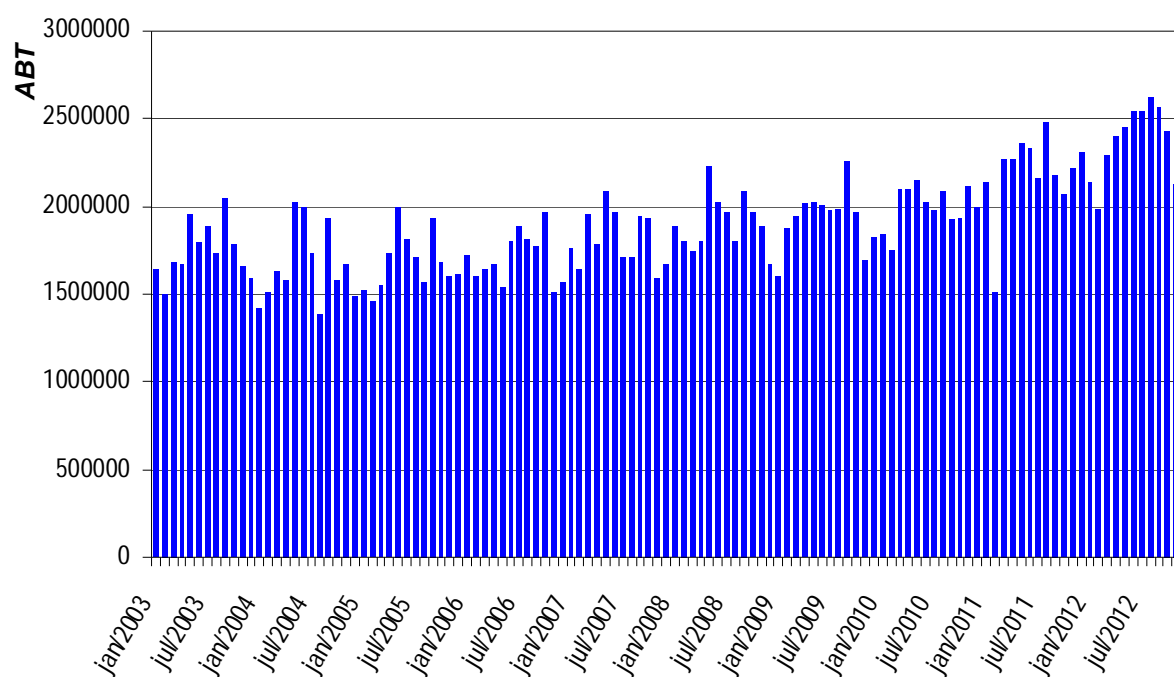
### 3.6 Análise do movimento portuário

#### 3.6.1 Análise correlacional com o tempo

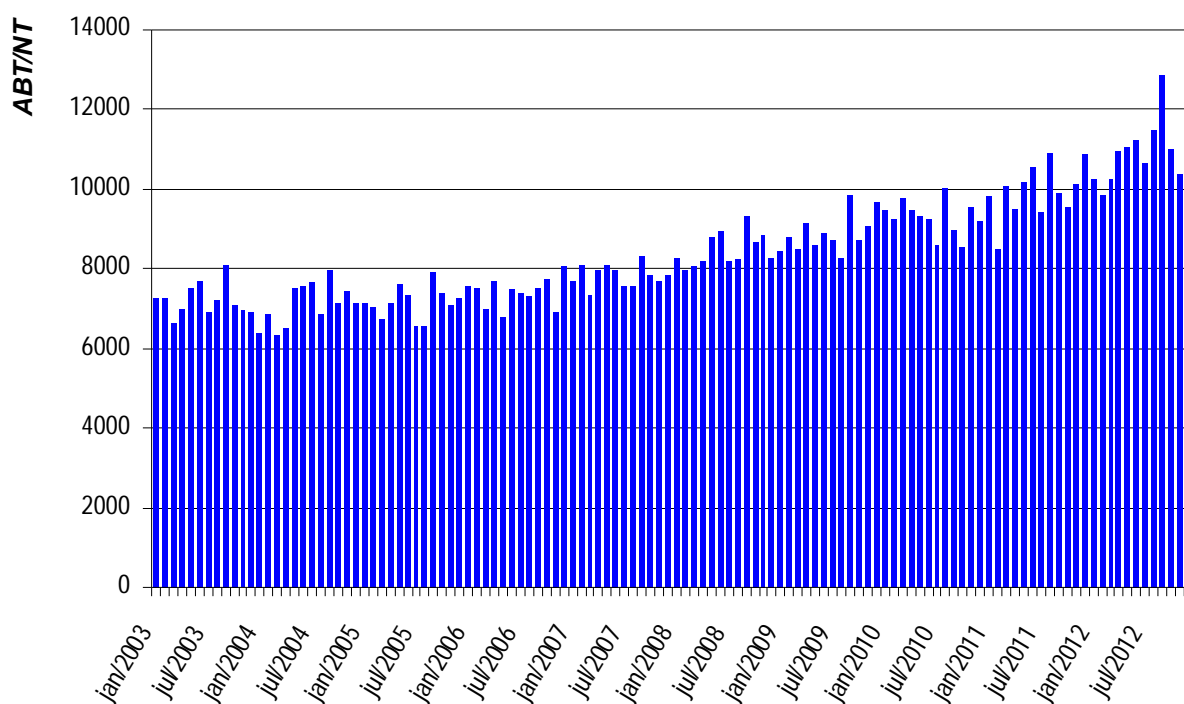
A análise do total do movimento portuário centrou-se no estudo de três variáveis: número de embarcações (*NT*), arqueação bruta total (*ABT*) e o quociente entre as duas anteriores. Nas figuras 3.4 a 3.6 representa-se o movimento mensal do porto desde 2003, sob a forma dos valores registados para estas três variáveis.



**Figura 3.4** - Movimento do porto entre janeiro 2003 e dezembro de 2012, expresso em número total de embarcações (NT).



**Figura 3.5** - Movimento do porto entre janeiro 2003 e dezembro de 2012, expresso em arqueação bruta total (ABT).



**Figura 3.6** - Movimento total do porto entre janeiro 2003 e dezembro de 2012, expresso no quociente arqueação bruta/número de embarcações ( $ABT/NT$ ).

Por análise dos gráficos das figuras 3.4 a 3.6, deduz-se existir uma tendência de ligeira diminuição do número total de embarcações, associada a um aumento da arqueação bruta total. Esta observação foi confirmada pela análise estatística correlacional (cujos resultados podem ser consultados na tabela A6.1, Apêndice 6), que demonstra haver correlação linear estatisticamente significativa de ambas estas variáveis com o tempo (teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson,  $p=0,000$ ). Sendo assim, é possível concluir que o número total de embarcações que utilizam o porto tem vindo efetivamente a diminuir à taxa média de 0,2380 por mês, enquanto que a arqueação bruta total tem sofrido um aumento médio de 5820 por mês. Naturalmente, deduz-se que a arqueação bruta média por navio ( $ABT/NT$ ) tem vindo a aumentar à taxa mensal média de 34,69, facto que é confirmado pelo teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson ( $p=0,000$ ), associado a um declive positivo.

### 3.6.2 Análise das séries temporais – decomposição em componentes

A análise de séries temporais foi realizada separadamente para as três variáveis caracterizantes do movimento portuário mensal: número de embarcações (*NT*), arqueação bruta total (*ABT*) e o quociente entre as duas anteriores (*ABT/NT*). Tentou identificar-se as componentes de tendência e de sazonalidade, tendo sido a componente de ciclicidade negligenciada. Considerou-se como período principal o ano e como subperíodo para pesquisa de sazonalidade o mês.

Admitiu-se em qualquer caso tendência média linear, comprovada pelas conclusões anteriores, a todos os valores de cada variável, em função do tempo em meses, sendo  $t=1$  correspondente ao mês de janeiro de 2003. Um exemplo destes cálculos pode ser consultado em Apêndice 6, tabela A6.2. Os resultados obtidos estão resumidos na tabela 3.4.

No caso da variável número total de embarcações por mês, a componente de sazonalidade, com 41,70 % de variância explicada revela-se mais significativa do que a componente de tendência que explica 20,08 % da variância. Já para a variável arqueação bruta total, a componente de tendência é a mais importante, explicando 53,39 % da variância total, contra 18,95% correspondente à componente de sazonalidade. Quanto ao rácio *ABT/NT* a tendência é nitidamente a componente mais influente, explicando 81,17 % da variância; a sazonalidade apresenta uma influência muito reduzida (3,32 %).

Os coeficientes de sazonalidade revelam que nos meses de janeiro, fevereiro, novembro e dezembro, quer o número total de embarcações, quer a arqueação bruta total, apresentam valores médios inferiores à tendência, sendo fevereiro o mês menos favorecido para ambas as variáveis. Nos restantes meses do ano, as mesmas duas variáveis apresentam em média valores superiores à tendência, sendo maio o mês mais favorecido para ambas.

Quando se analisam os coeficientes de sazonalidade referentes ao rácio *ABT/NT*, o padrão de variação é algo distinto do das duas variáveis anteriores, mantendo-se meses de janeiro, fevereiro, novembro e dezembro como meses desfavorecidos, mas prolongando-se esta sazonalidade negativa aos meses vizinhos de março e outubro e ainda a julho, o mês mais desfavorecido, e agosto. No entanto estes resultados não foram encarados como relevantes, uma vez que neste caso a componente de sazonalidade apenas explica cerca de 3 % da variação desta variável.

**Tabela 3.4 –** Resultados da análise das séries temporais aos valores disponíveis das variáveis número total de embarcações (*NT*), arqueação bruta total (*ABT*) e rácio das anteriores: componentes de tendência, *T*, e sazonalidade, *S*, e variância explicada e não explicada pelo modelo.

Variável		<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	NOTA: t é o tempo em meses, sendo t=1 correspondente a janeiro de 2005
<b>Tendência</b>	<i>m</i>	-0,2380	5819	34,69	
	$T = m \cdot t + b$	241,02	1,548x10 <sup>6</sup>	6326	
<b>Sazonalidade</b>  <i>S</i>	janeiro	-12,33	-100 853	-4,37	NOTA: Os coeficientes de sazonalidade positivos estão assinalados a negrito.
	fevereiro	-22,00	-209 200	-151,25	
	março	<b>7,74</b>	<b>2346</b>	-231,61	
	abril	<b>1,38</b>	<b>18 750</b>	<b>23,26</b>	
	maio	<b>17,82</b>	<b>192 186</b>	<b>185,62</b>	
	junho	<b>8,16</b>	<b>134 934</b>	<b>292,74</b>	
	julho	<b>14,19</b>	<b>53 153</b>	-273,58	
	agosto	<b>1,63</b>	<b>12 025</b>	-27,97	
	setembro	<b>3,37</b>	<b>149 857</b>	<b>569,43</b>	
	outubro	<b>6,11</b>	<b>12 443</b>	-177,43	
	novembro	-9,55	-118 737	-176,19	
	dezembro	-16,52	-146 902	-28,66	
<b>Variância explicada</b>	Tendência	20,08 %	53,39 %	81,17 %	
	Sazonalidade	41,70 %	18,95 %	3,32 %	
	Total	61,78 %	71,34 %	84,50 %	
	Não explicada	38,22 %	27,66 %	15,50 %	

### 3.6.3 Análise comparativa entre meses

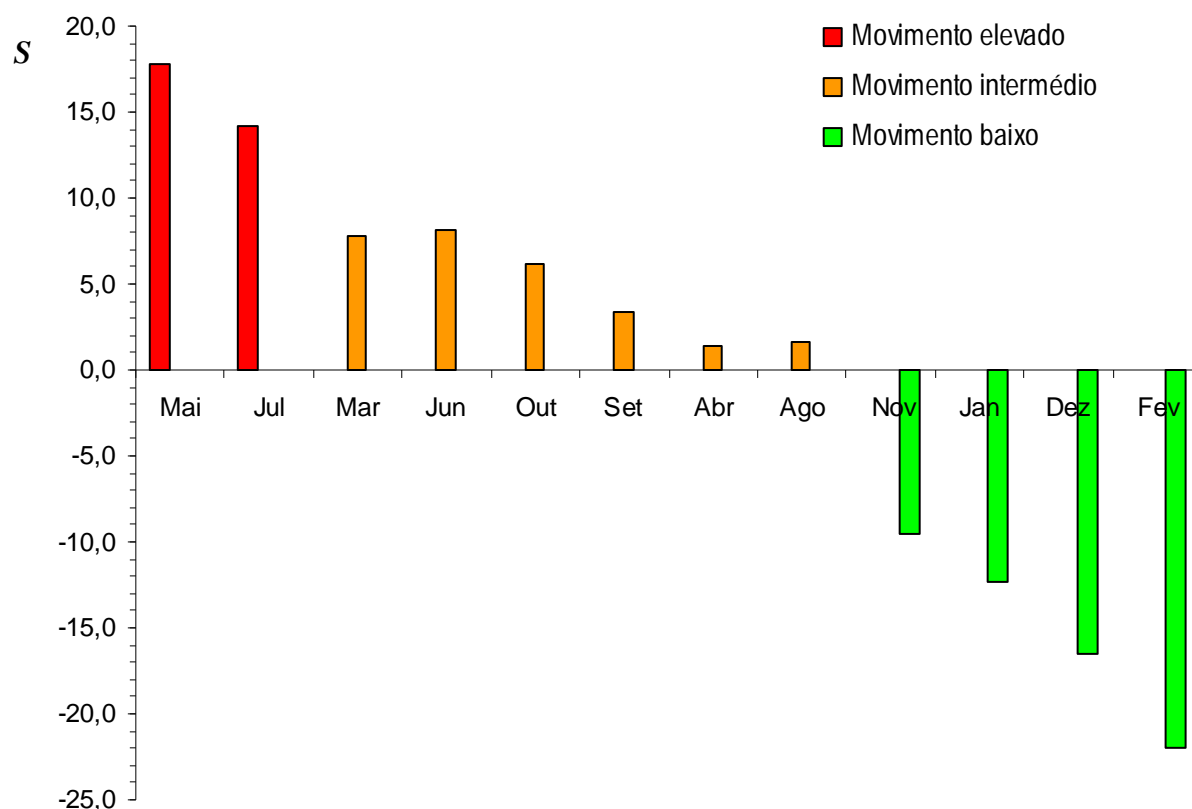
As variáveis número total de embarcações mensal e arqueação bruta total mensal apresentaram uma componente de sazonalidade significativa. Impõe-se portanto comparar os movimentos por cada mês. Em relação ao quociente entre as duas variáveis anteriores, uma vez que a componente sazonal demonstrou ter uma influência muito reduzida (3,32 % de variância explicada), dispensou-se este tipo de estudo. A pesquisa de diferenças estatisticamente significativas entre meses foi realizada diretamente sobre os valores mensais registados das variáveis em estudo.

Aplicou-se inicialmente o teste de Friedman, adequado para comparação simultânea de 3 ou mais amostras emparelhadas. Em relação aos valores de ambas as variáveis, número total de embarcações por mês e arqueação bruta total por mês, este teste evidencia existir em ambos os casos pelo menos uma diferença estatisticamente significativa entre as médias dos vários meses do ano ( $p=0,000$ , ver tabela A6.3, Apêndice 6). Na sequência da conclusão anterior, procedeu-se então à pesquisa das possíveis diferenças.

Para tal, inicialmente, os meses foram organizados por ordem decrescente dos correspondentes valores médios dos totais mensais de cada variável (ver tabelas A6.4 e A6.6, Apêndice 6). Seguidamente comparou-se o mês correspondente ao maior valor médio (no caso, agosto) com os meses subsequentes na ordem estabelecida até que fosse encontrado um caso de diferença média estatística significativa. O mês significativamente diferente do primeiro foi então comparado com os seus subsequentes até estabelecimento de uma nova diferença significativa, etc. Nestas comparações, foi aplicado o teste T de Student para amostras emparelhadas, uma vez que as diferenças verificaram o pressuposto da normalidade (teste K-S,  $p\geq 0,4499$ ). Estes resultados podem ser consultados nas tabelas A6.5 e A6.7, em Apêndice 6.

Em relação à variável número total de embarcações mensal, encontrou-se que maio, mês com maior média mensal, não tem diferenças estatisticamente significativas com o mês de julho, de média imediatamente inferior ( $p=0,2765$ ), sendo que os restantes meses já lhe diferem significativamente em média ( $p\leq 0,0349$ ). O mês subsequente em valor médio é o mês de março que não apresenta diferenças estatisticamente significativas com junho, outubro, setembro, abril e agosto ( $p\geq 0,1721$ ), sendo estas diferenças significativas para os meses com médias inferiores ( $p\leq 0,0077$ ). O mês subsequente, novembro, não apresenta diferenças estatisticamente significativas com janeiro, dezembro e fevereiro ( $p\geq 0,0810$ ). Os coeficientes de sazonalidade anteriormente calculados na secção 3.6.2 foram representados evidenciando os três grupos assim constituídos (figura 3.7).

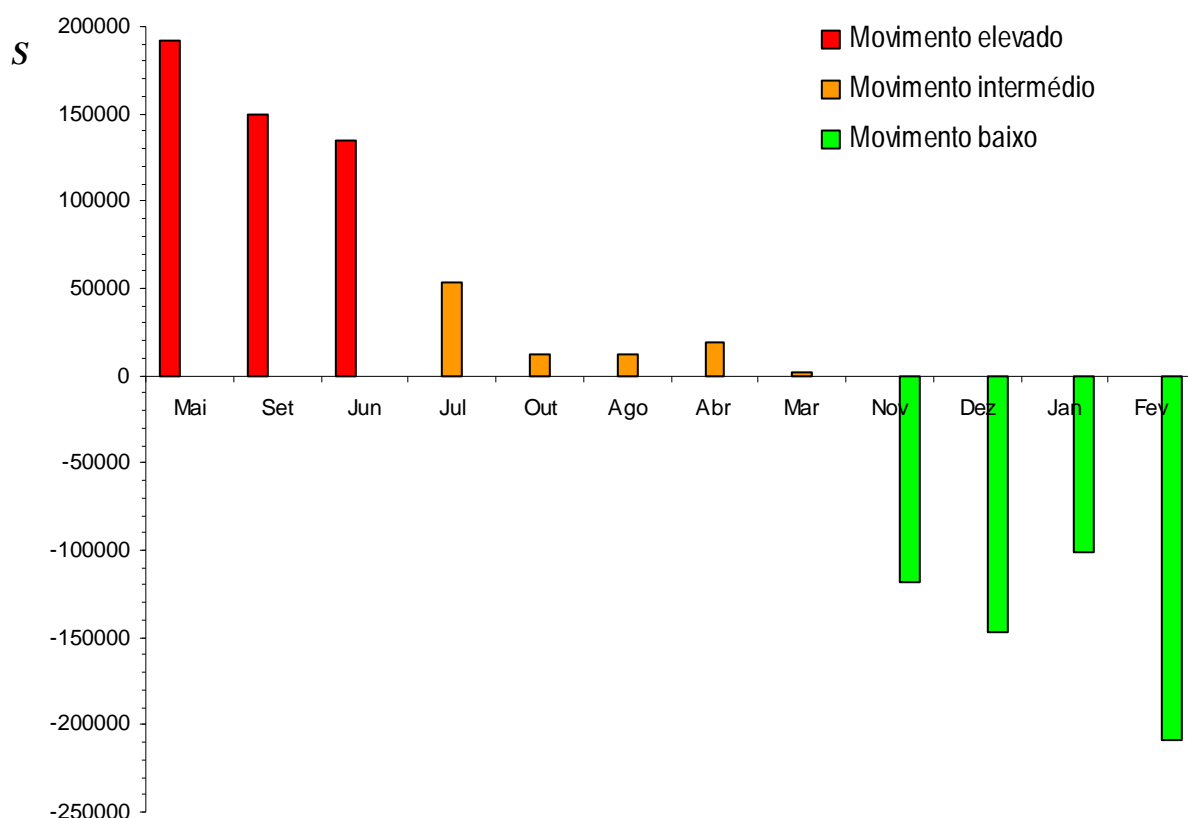




**Figura 3.7** – Coeficientes de sazonalidade para o número total de embarcações mensal.

*NOTA: Os grupos foram estabelecidos exclusivamente com base em diferenças estatisticamente significativas e não correspondem a quaisquer critérios pré-estabelecidos legais ou outros.*

Em termos de arqueação bruta total mensal, maio é novamente o mês com maior média mensal, não apresentando diferenças estatisticamente significativas para os meses de setembro e junho, de média imediatamente inferior ( $p \geq 0,1399$ ), sendo que os restantes já lhe diferem significativamente em média ( $p \leq 0,0463$ ). O mês subsequente em valor médio é julho que não apresenta diferenças estatisticamente significativas com outubro, agosto, abril e março ( $p \geq 0,1089$ ), sendo estas diferenças significativas para os meses com médias inferiores ( $p \leq 0,0139$ ). O novo mês subsequente, novembro, não apresenta diferenças significativas com os restantes, dezembro, janeiro e fevereiro ( $p \geq 0,0535$ ). Os coeficientes de sazonalidade anteriormente calculados na secção 3.6.2 foram representados evidenciando os três grupos assim constituídos (figura 3.8).



**Figura 3.8** – Coeficientes de sazonalidade para a arqueação bruta total mensal.

*NOTA: Os grupos foram estabelecidos exclusivamente com base em diferenças estatisticamente significativas e não correspondem a quaisquer critérios pré-estabelecidos legais ou outros.*

### 3.7 Análise da possível influência do movimento portuário sobre as concentrações totais de HAPs

Pesquisaram-se potenciais correlações positivas entre os coeficientes de sazonalidade referentes à variável [HAPs] em cada ponto de amostragem e profundidade (ver tabela 3.3) e os mesmo coeficientes das variáveis caracterizadoras do movimento portuário, *NT* e *ABT* (ver tabela 3.4). Os coeficientes de correlação linear amostral de Pearson não se mostraram significativos (testes unilaterais à direita,  $p \geq 0,1988$  para a correlação com o número total de embarcações e  $p \geq 0,0563$  para a correlação a arqueação bruta total), como pode ser observado na tabela 3.5. A associação ordinal, testada pelo

coeficiente de correlação ordinal de Spearman (tabela 3.6), também não se revelou significativa em nenhuma combinação ponto de amostragem/profundidade, quando se cruzaram os coeficientes das várias concentrações totais de HAPs com o número total de embarcações nem com a arqueação bruta total (testes unilaterais à direita).

Não obstante, foi observado que os dois meses com maiores coeficientes de sazonalidade referentes à concentração média de HAPs, agosto e junho (figura 3.6), são imediatamente sequenciais àqueles com sazonalidades mais significativas em termos de número total de embarcações, maio e julho (figura 3.7), e quase sequenciais aos meses mais significativos em termos de arqueação bruta total maio, setembro e junho (figura 3.8).

Na sequência desta constatação, pesquisou-se então a possível existência de correlações entre os níveis de poluição de cada mês e o movimento portuário do mês imediatamente anterior. Os resultados podem ser consultados na tabela 3.6. Facilmente se constatou que o número de correlações positivas significativas aumentou com esta abordagem. Em particular, o ponto de amostragem P4 em profundidade apresenta significativas correlações linear e ordinal positivas, quer com o número total de embarcações, quer com a arqueação bruta total.

Evidencia-se a importância de um estudo mais aprofundado desta questão, nomeadamente por meio de uma recolha de dados mais extensa no tempo.

**Tabela 3.5 –** Coeficientes de correlação linear de Pearson ( $r$ ) e respetivo valor de prova do teste unilateral à direita e coeficientes de correlação ordinal de Spearman ( $r_s$ ), para as potenciais correlações entre os coeficientes de sazonalidade mensais para as concentrações totais de HAPs, em ng/L, por ponto de amostragem e profundidade estudados, e os coeficientes de sazonalidade mensais no mesmo mês do movimento portuário mensal, em número total de embarcações ( $NT$ ) e em arqueação bruta total ( $ABT$ ). O valor de  $r_s$  foi diretamente comparado com o seu valor crítico que para  $n=12$  é **0,497** (Guimarães e Cabral, 1997). *NOTA: As correlações significativas estão assinaladas a negrito.*

Ponto de amostragem e profundidade →		P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
Correlação com $NT$	$r$	-0,1029	0,0210	0,1669	0,3606	0,1234	-0,0527	0,2422	0,2123	0,3731	-0,0214
	$p$	0,7504	0,9482	0,6023	0,2433	0,7002	0,8696	0,4415	0,5014	0,2197	0,9468
	$r_s$	-0,2133	-0,4336	0,0979	0,2517	-0,2867	-0,3846	0,4056	0,1224	0,2937	-0,4126
Correlação com $ABT$	$r$	-0,0581	0,1545	0,1166	0,3160	0,2260	-0,1144	0,2888	0,0801	0,3535	0,0082
	$p$	0,8576	0,6308	0,7169	0,3114	0,4753	0,7208	0,3542	0,8024	0,2476	0,9797
	$r_s$	-0,1294	-0,2448	0,0000	-0,1259	-0,2937	-0,5664	0,4476	-0,0524	0,3776	-0,2378
Ponto de amostragem e profundidade →		P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
Correlação com $NT$	$r$	-0,0769	0,1443	0,0643	0,0459	0,1318	-0,0739	-0,2559	0,1403	0,0913	0,3840
	$p$	0,8097	0,6495	0,8403	0,8856	0,6779	0,8166	0,4101	0,6577	0,7739	0,1988
	$r_s$	-0,4371	0,3042	-0,2727	-0,4685	-0,0839	-0,4126	0,0839	-0,0804	-0,3287	0,0385
Correlação com $ABT$	$r$	-0,0336	-0,0918	0,0643	0,1360	0,1540	-0,0534	-0,1178	0,2609	0,0836	0,5322
	$p$	0,9163	0,7736	0,8403	0,6682	0,6265	0,8670	0,7105	0,4002	0,7928	0,0563
	$r_s$	-0,4441	0,1154	-0,3497	-0,2937	-0,1189	-0,4825	0,0769	0,1364	-0,3427	0,2063

**Tabela 3.6 –** Coeficientes de correlação linear de Pearson ( $r$ ) e respetivo valor de prova do teste unilateral à direita e coeficientes de correlação ordinal de Spearman ( $r_s$ ), para as potenciais correlações entre os coeficientes de sazonalidade mensais para as concentrações totais de HAPs, em ng/L, por ponto de amostragem e profundidade estudados, e os coeficientes de sazonalidade mensais no mês anterior do movimento portuário mensal, em número total de embarcações ( $NT$ ) e em arqueação bruta total ( $ABT$ ). O valor de  $r_s$  foi diretamente comparado com o seu valor crítico que para  $n=12$  é **0,497** (Guimarães e Cabral, 1997). *NOTA: As correlações significativas estão assinaladas a negrito*

Ponto de amostragem e profundidade →		P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
Correlação com $NT$	$r$	0,3274	<b>0,5834</b>	0,2330	0,2105	<b>0,5797</b>	0,1545	<b>0,6377</b>	0,4759	0,4013	0,4615
	$p$	0,2989	<b>0,0442</b>	0,4632	0,5079	<b>0,0411</b>	0,6282	<b>0,0186</b>	0,1052	0,1828	0,1164
	$r_s$	<b>0,5979</b>	0,4126	0,2308	0,2797	0,3147	-0,3007	<b>0,6853</b>	0,3182	<b>0,6713</b>	0,4965
Correlação com $ABT$	$r$	0,0400	0,3383	0,4542	0,3285	0,5038	-0,0352	<b>0,5877</b>	0,2953	0,1896	0,1494
	$p$	0,9019	0,2798	0,1329	0,2914	0,0864	0,9127	<b>0,0355</b>	0,3421	0,5491	0,6383
	$r_s$	0,2483	0,0280	0,4895	0,3357	0,3217	-0,3147	<b>0,6364</b>	0,2483	<b>0,5245</b>	0,1748
Ponto de amostragem e profundidade →		P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
Correlação com $NT$	$r$	0,3872	0,3448	0,4243	<b>0,6086</b>	0,2821	0,0658	0,2009	0,4249	0,4718	<b>0,5701</b>
	$p$	0,1992	0,2585	0,1526	<b>0,0235</b>	0,3616	0,8365	0,5224	0,1493	0,1017	<b>0,0364</b>
	$r_s$	0,2063	<b>0,5490</b>	0,2168	0,4406	0,2378	0,0070	0,4615	0,3881	0,2727	0,3392
Correlação com $ABT$	$r$	0,1491	0,4279	0,5343	0,3310	0,1264	-0,0949	0,1062	0,2001	0,5130	0,4397
	$p$	0,6386	0,1493	0,0581	0,2789	0,6905	0,7655	0,7382	0,5238	0,0691	0,1324
	$r_s$	0,0804	<b>0,5769</b>	0,2937	0,0210	0,0210	-0,2378	0,3357	0,1573	0,2937	0,1503

### 3.8 Análise da possível influência das várias ocorrências registadas sobre as concentrações totais de HAPs

Foram tomados para base da análise os valores das concentrações totais de HAPs registados por ponto de amostragem e profundidade (tabela A1.1, Apêndice 1). Para cada tipo de ocorrência, cada um daqueles conjuntos de valores foi dividido em duas amostras independentes, consoante há ou não registo desse tipo de ocorrência na data de amostragem correspondente. Cada par de amostras assim obtido foi comparado, pelo teste MWW, uma vez que vários conjuntos não verificam o pressuposto da normalidade (teste K-S,  $p < 0,05$ ), impossibilitando a aplicação do teste T de Student para amostras independentes. Os resultados obtidos podem ser consultados na tabela 3.7.

A ocorrência aparentemente mais influente sobre os níveis dos micropoluentes é a lavagem de petroleiros. Foram encontradas diferenças significativas, nos pontos P2, exterior, junto do acesso, P5, no centro da bacia interior, P6 e P7 no canal e P10, ao largo ( $p < 0,05$ ), sendo que em todos os casos o conjunto de amostragens associadas à ocorrência apresenta uma superior média de concentrações totais de HAPs. Como os registos referem que as lavagens de petroleiros ocorreram apenas junto dos P4 e P9, na parte lateral da bacia, evidencia-se a necessidade de uma análise das correntes na zona portuária para ser possível compreender melhor estes resultados.

As perfurações e rebentamentos demonstraram influência apenas sobre o ponto P4, no sentido do aumento da concentração total dos micropoluentes estudados. Dado que estes fenómenos não foram registados na proximidade deste ponto, torna-se uma vez mais necessária a análise das correntes na zona portuária.

Nenhum dos outros tipos de ocorrências revelou qualquer correlação com os níveis de micropoluentes.

As conclusões expostas nesta secção deverão ser tomadas de forma crítica. Na verdade, a amostragem de 7 de agosto de 2007, referida na secção 3.2.2 como sendo aquela à qual corresponde a maior média de concentrações totais de HAPs, corresponde ao terceiro registo consecutivo de perfurações e rebentamentos no porto e é também a primeira amostragem na qual se regista lavagem de petroleiros (ver tabela A1.3, Apêndice 1). Se por um lado, os níveis de poluição mais elevados registados, podem ficar a dever-se à acumulação dos 2 fatores, por um outro lado, mais crítico, não podemos concluir da influência de qualquer um deles, por não terem ocorrido isoladamente. De notar que, por exemplo, a amostragem seguinte, a 9 de outubro de 2007, na qual foi também registada a lavagem de petroleiros, apresenta níveis médios de poluição inferiores em quase 70 % à

anterior. Além disso, as amostragens de 12 de setembro e 11 de outubro de 2006, com registos sucessivos de perfurações e rebentamentos, bem como as imediatamente subsequentes, apresentam médias de concentrações totais de HAPs muito baixas (ver tabelas A1.3, Apêndice 1, e A2.2 , Apêndice 2).

Para conclusões mais concretas, sugere-se para trabalhos futuros a utilização de métodos multivariável considerando a influência destas ocorrências, do movimento portuário e da sazonalidade mensal, no seu conjunto, sobre as concentrações de micropoluentes. Também seria conveniente uma amostragem mais extensa e, se possível, o isolamento das variáveis independentes a estudar, bem como o controlo cuidadoso de outras que não estando a ser consideradas poderão influenciar os níveis dos poluentes.

**Tabela 3.7** – Resultados da comparação dos valores de concentração total de HAPs entre amostragens associadas ao registo de cada tipo de ocorrência e amostragens que não o estão. Os valores foram comparados pelo teste MWW.  $\Delta_{\checkmark}^{-}$ , em ng/L, é a diferença entre a média da subamostra que verificou a ocorrência e a média da amostra que não a verificou;  $p$  é o valor de prova do teste de hipóteses. As diferenças significativas ( $p < 0,05$ ) estão assinaladas a negrito.

Ponto de amostragem e profundidade		P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
Descarga de hidrocarbonetos	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-66,16	-96,50	-104,22	-39,16	-28,97	-93,53	-100,16	-105,88	-32,16	-85,59
	$p$	0,7879	0,9091	0,8485	0,8485	0,9091	0,7879	0,7273	0,8485	0,8485	0,8485
Dragagens	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-83,01	-35,17	-76,93	-3,01	15,00	-122,72	36,04	42,32	13,50	-6,11
	$p$	0,5116	0,9210	0,7060	0,8583	0,9842	0,4862	0,7659	0,4142	0,7964	0,8583
Perfurações/rebentamentos	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	31,54	194,91	-60,82	13,46	45,94	302,64	-3,60	301,96	29,69	165,18
	$p$	0,3295	0,3749	0,7143	0,3082	0,4238	0,0741	0,6509	<b>0,0484</b>	0,2494	0,4761
Lavagem de petroleiros	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	181,87	343,23	1004,84	53,26	249,53	931,77	70,13	715,18	108,92	629,66
	$p$	0,0758	0,3788	<b>0,0152</b>	0,5000	<b>0,0076</b>	<b>0,0227</b>	0,1856	0,3788	<b>0,0606</b>	<b>0,0227</b>
Manchas de óleo	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-70,57	-102,93	-111,17	-41,77	-30,90	-99,77	3,53	150,33	-34,30	-91,30
	$p$	0,5308	0,7452	0,6136	0,6136	0,7452	0,5308	0,9765	0,6136	0,6136	0,6565
Descarga de águas residuais	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-9,65	154,40	62,04	-14,27	46,35	65,88	69,63	101,50	51,45	83,52
	$p$	0,7300	0,3526	0,8417	0,9277	0,3526	0,6761	0,3157	0,4337	0,1581	0,5730

(continua)



Tabela 3.7 – Continuação.

Ponto de amostragem e profundidade		P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
<b>Descarga de hidrocarbonetos</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-23,50	-82,41	-43,50	-100,47	-100,06	-76,91	-81,28	-87,16	-105,69	-98,31
	$p$	0,9091	0,7879	0,8485	0,8485	0,7879	0,8485	0,8485	0,7879	0,8485	0,7879
<b>Dragagens</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-31,33	0,28	-14,61	60,38	237,07	-28,29	-25,26	185,99	-29,69	141,47
	$p$	0,5916	0,5377	0,7358	0,3916	0,4142	0,8583	0,7060	0,1926	0,7358	0,1790
<b>Perfurações/rebentamentos</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	103,80	173,64	30,96	182,41	-95,59	111,14	39,58	-10,45	45,80	42,55
	$p$	0,3082	0,0819	0,1987	0,2494	0,4238	0,5034	0,6509	0,4495	0,5315	0,3295
<b>Lavagem de petroleiros</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	307,34	197,03	498,53	640,92	-35,16	327,26	211,50	184,68	1130,00	-77,00
	$p$	<b>0,0076</b>	0,0606	<b>0,0038</b>	0,3788	0,5455	0,3409	0,4167	0,0758	<b>0,0038</b>	0,5909
<b>Manchas de óleo</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	-25,07	176,47	-46,40	-107,17	-106,73	-82,03	-86,70	-92,97	-112,73	-104,87
	$p$	0,7907	0,6565	0,6565	0,6136	0,5308	0,6565	0,6136	0,4912	0,6565	0,5308
<b>Descarga de águas residuais</b>	$\Delta_{\checkmark}^{-}$	37,60	12,42	69,60	160,75	79,25	64,16	42,22	139,45	127,72	97,39
	$p$	0,4779	0,9277	0,2348	0,1581	0,6761	0,5730	0,7853	0,0570	0,5485	0,2983

### 4. Conclusões

#### 4.1 Objetivos realizados

As concentrações totais de HAPs registadas nas águas portuárias são iguais ou inferiores a  $1,9 \pm 0,4 \mu\text{g/L}$ , o que indicia que os níveis de poluição, não sendo ocasionalmente negligenciáveis, não são demasiadamente elevados, comparativamente a valores registados por vários autores, em estudos similares ou em outras matrizes ambientais.

O estudo revelou que os níveis de micropoluentes não apresentam diferenças estatisticamente significativas entre as várias localizações de amostragem, quer no interior, quer no exterior próximo da zona portuária (teste de Friedman,  $p=0,584$  e  $p=0,993$ , para águas profundas e superficiais, respetivamente), nem entre as duas profundidades estudadas (teste T para amostras emparelhadas,  $p \geq 0,059$ ).

Já no que diz respeito à comparação entre os vários momentos de amostragem, constata-se haver diferenças estatisticamente significativas (teste de Friedman,  $p=0,000$ ), o que indicia uma evolução temporal. Esta evolução foi explorada quer global, quer sazonalmente. Na pesquisa de uma tendência global, confirmou-se haver correlação entre as concentrações totais de HAPs e o tempo (em dias decorridos) em 7 dos 10 pontos de amostragem, numa ou em ambas as profundidades estudadas (teste de Mann-Kendall,  $p \leq 0,0417$ ). Por seu lado, o teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson confirmou correlações lineares positivas em 6 dos pontos de amostragem, também numa ou em ambas as profundidades pré-definidas.

A decomposição das séries temporais dos registos de concentrações totais por ponto de amostragem e profundidade revelou uma importante sazonalidade na variação das concentrações de micropoluentes, com taxas de variância explicada entre 27,2 % e 54,8 %. A componente de tendência (considerada linear) é relativamente menos significativa, explicando apenas até pouco mais de 20 % da variância, enquanto que a componente aleatória tem um peso muito importante, entre 39,3 % e 65,8 % da variância total.

A comparação entre os vários meses (realizada sobre os vários valores dos coeficientes de sazonalidade calculados) permitiu concluir que os meses correspondentes às maiores concentrações de HAPs são agosto, junho e abril, sem diferenças estatisticamente significativas entre si. Os meses de janeiro e fevereiro, indicados por Liu et al (2014) como sendo os mais propícios à elevação destes níveis de poluição, apresentam

coeficientes de sazonalidade médios negativos. Setembro é o mês associado à menor taxa de poluição, com diferenças estatisticamente significativas para todos os outros. Estas conclusões indicam que a sazonalidade verificada no porto estudado não estará sobretudo relacionada com o ciclo climático anual, mas sim com outros fenómenos periódicos ou pontuais.

A análise do movimento portuário permitiu concluir que, enquanto que o número total de embarcações mensais tem vindo a diminuir significativamente no tempo, a arqueação bruta total progride, também significativamente, em sentido inverso. Constata-se uma sazonalidade significativa no movimento portuário, quando analisado quer em termos de número total de embarcações (41,7 % de variância total explicada) quer em termos de arqueação bruta total (18,9 % da variância total), sendo maio o mês mais favorecido, sem diferenças estatisticamente significativas para julho, em número total de embarcações, e para setembro e junho, em termos de arqueação bruta total.

A sazonalidade do movimento portuário aparece assim algo relacionada com a das concentrações de micropoluentes, sendo que dois dos meses correspondentes aos mais elevados níveis de poluição, agosto e junho, são sequenciais a meses com mais movimento portuário, maio, junho e julho. Esta conclusão é corroborada por várias correlações significativas encontradas entre os níveis de poluição de cada mês e o movimento portuário do mês imediatamente anterior.

Os níveis de poluição parecem ainda estar correlacionados com dois tipos de ocorrências: a lavagem de petroleiros na zona portuária e perfurações e rebentamentos. Foram encontradas correlações significativas em vários pontos de amostragem e profundidades (teste MWW,  $p < 0,050$ ). Estas conclusões devem porém ser tomadas com algum cuidado, uma vez que estes dois tipos de ocorrências surgiram de forma sobreposta.

Observa-se por fim que a identificação do local da ocorrência registada nem sempre corresponde à localização dos pontos de amostragem com correlações significativas, o que evidencia a necessidade de um estudo das correntes na zona portuária para ser possível compreender melhor os resultados.

Todos os outros tipos de ocorrências (dragagens descargas de hidrocarbonetos nas proximidades, manchas de óleo visíveis, descargas de águas residuais) não revelaram qualquer correlação com os níveis de micropoluentes.

### 4.2 Limitações e trabalho futuro

O posterior desenvolvimento deste estudo prevê-se algo limitado pelo facto de as amostragens realizadas não terem ocorrido periodicamente a intervalos constantes e também por o conjunto de registos existentes não ser suficientemente prolongado no tempo. Assim, para trabalho futuro, sugere-se a recolha de amostras mensais, de preferência sempre na mesma altura do mês, e por um período de estudo de vários anos. A pouca variabilidade constatada entre pontos de amostragem, indica que o número destes poderá ser substancialmente reduzido, contribuindo para uma redução de custos associada a um processo mais expedito. Por seu lado, também não tendo sido verificadas diferenças entre diferentes profundidades, parece ser dispensável esta duplicação de amostras em cada local de amostragem.

No que diz respeito à análise da influência dos vários tipos de ocorrências, será importante o isolamento das variáveis independentes a estudar, bem como o controlo cuidadoso de outros acontecimentos ou procedimentos potencialmente poluidores relacionados com a atividade portuária. É igualmente importante proceder a um estudo das correntes de água na região portuária, por forma a compreender melhor a influência das várias ocorrências sobre a distribuição espacial de micropoluentes.

Em termos de tratamento de dados, impõe-se prosseguir este estudo com o tratamento e a análise das concentrações dos 16 HAPs analisados individualmente e não apenas no seu conjunto.

Finalmente preconiza-se a utilização futura de métodos multivariável considerando a influência das várias ocorrências, do movimento portuário e da sazonalidade mensal, no seu conjunto, sobre as concentrações de micropoluentes.

## Referências

- Agência Portuguesa do Ambiente. Convenção de Estocolmo sobre Poluentes Orgânicos Persistentes (POPs). Lisboa (2013).  
*Acedido a 31 de julho de 2013, em <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=296&sub2ref=297>.*
- Amigo, J. M., Ratola, N., Alves, A. Study of geographical trends of polycyclic aromatic hydrocarbons using pine needles. *Atmospheric Environment*, **45**, 5988-5996 (2011).
- Assembleia da República. Lei n.º 58/2005, de 29 de Dezembro. Diário da República – I Série-A, n.º 249, 7280-7310 (2005).
- Assunção, J. V., Pesquero, C. R. Dioxinas e furanos: origens e riscos. *Revista de Saúde Pública*, v. **33**, n.º 5, São Paulo Oct. (1999).
- Autoridade Marítima Nacional. Organização para a acção de combate à poluição do mar, o Plano Mar Limpo (2013).  
*Acedido a 19 de novembro de 2013, em <http://autoridademaritima.marinha.pt/PT/DCPM/Pages/oacpm.aspx>.*
- D'Almeida, J. P. Portos e transportes marítimos (2010).  
*Acedido a 14 de fevereiro de 2014 em <https://infoeuropa.eurocid.pt/files/database/000038001-000039000/000038454.pdf>*
- Caruso, M. S. F., Alaburda, J. Polycyclic aromatic hydrocarbons – benzo(a)pyrene: a review. *Revista do Instituto Adolfo Lutz (Impresso)*, v. 67, n.º 1, São Paulo (2008).
- Dvorská, A., Komprdová, K., Lammel, G., Klánová, J., Plachá, H. Polycyclic aromatic hydrocarbons in background air in central Europe – Seasonal levels and limitations for source apportionment. *Atmospheric Environment*, **46**, 147-154 (2012).
- Garnaga, G., Stukova, Z. Contamination of the south-eastern Baltic Sea and the Curonian Lagoon with oil products. *US/EU-Baltic International Symposium, 2008 IEEE/OES*, 1-8 (2008).
- Guimarães, R. C., Cabral, J. A. S. Estatística. Mc Graw Hill. Lisboa (1997).
- Hill, M. K. Understanding Environmental Pollution: A Primer (2<sup>nd</sup> Edition). Cambridge University Press. USA (2004).

- Huang, J., Zhang, Z., Yu, G. Occurrence of dissolved HAPs in the Jinsha River (Panzhihua)-upper reaches of the Yangtze River, Southwest China. *Journal of Environmental Monitoring*, **5**, 604-609 (2003).
- Internacional Convention on Tonnage Measurement of Ships. Admiralty and Maritime Law Guide. Londres (1969). *Acedido a 15 de fevereiro de 2014, em <http://www.admiraltylawguide.com/conven/tonnage1969.html>.*
- Internacional Maritime Organization. Marine Environment (2013). *Acedido a 19 de novembro de 2013, em <http://www.imo.org/OurWork/Environment/Pages/Default.aspx>.*
- Kraveva, E., Karamfilov, V., Hibaum, G. Determination of PAH in the Black Sea Water by GC/MS Following Preconcentration with Solid-Phase Extraction. *Ecological Chemistry and Engineering S*, **19**, n.º 3, 393-403 (2012).
- Kwon, H., Choi, S. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in soils from a multi-industrial city, South Korea. *Science of The Total Environment*, v. **470-471**, p. 1494-1501 (2014).
- Liu, L.-Y., Kukucka, P., Venier, M., Salamova, M., Klánová, J., Hites, A. PAH levels between North America and Europe: Data from two air monitoring projects. *Environment International*, **64**, 48-55 (2014).
- Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território. Decreto-Lei n.º 103/2010, de 24 de Setembro. *Diário da República – 1.ª Série*, n.º 187, 4289-4296 (2010).
- Ministério da Marinha, Direcção-Geral dos Serviços de Fomento Marítimo. Decreto-Lei n.º 90/71, de 22 de Março. *Diário da República – I Série*, n.º 68, 364-365 (1971).
- Ministério da Marinha, Direcção geral dos Serviços de Fomento Marítimo, *Decreto-Lei n.º 265/72*, Portugal: *Diário da República*, I série, n.º 177/72 série I, 1º suplemento, p. 982-(1) a 982-(46) (1972).
- Ministério dos Negócios Estrangeiros [MNE]. Decreto de lei n.º 15/2004 de 3 de Junho. *Diário da República*, I Série-A, n.º 130, p. 3451, Lisboa (2004).
- National Cancer Institute. Chemicals in Meat Cooked at High Temperatures and Cancer Risk. US (2013). *Acedido a 24 de setembro de 2013 em <http://www.cancer.gov/cancertopics/factsheet/Risk/cooked-meats>*

- Oceanus Atlanticus. Breve Historial do Combate à Poluição (2009).  
*Acedido a 18 de novembro de 2013, em*  
*<http://oceanusatlanticus.blogspot.pt/2009/02/servico-de-combate-poluicao-no-mar-por.html>*
- Oliva, M., González de Canales, M. L., Gravato, C., Guilhermino, L., Perales, J. A. Biochemical effects and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in senegal sole (*solea senegalensis*) from a Huelva estuary (SW Spain). *Ecotoxicology and Environmental Safety*, **73**, 1842-1851 (2010).
- Parlamento Europeu e Conselho da União Europeia. Diretiva 2000/60/CE. *Jornal Oficial das Comunidades Europeias*, L-327, 172 (2000).
- Pestana, M. H., Gageiro, J. N. *Análise de Dados para Ciências Sociais. A Complementaridade do SPSS. Edições Sílabo, 3a edição. Lisboa (2003).*
- Presidência do Conselho de Ministros. Resolução do Conselho de Ministros n.º 25/93. *Diário da República – I Série-B*, n.º 88, 1849-1855 (1993).
- Ratola, N., Amigo, J. M., Alves, A. Comprehensive assessment of pine needles as bioindicators of PAHs using multivariate analysis. The importance of temporal trends. *Chemosphere*, **81**, 1517-1525 (2010).
- Reddy, C. M., Quinn, J. G. The North Cape oil spill: Hydrocarbons in Rhode Island coastal waters and Point Judith Pond. *Marine Environmental Research*, **52**, 445-461 (2001).
- Rossini, P., De Lazzari, A., Guerzoni, S., Molinarolo, E., Rampazzo, G. Zanzanaro, A. Atmospheric Input of Organic Pollutants to the Venice Lagoon. *Annali di Chimica*, **91**, 491-501 (2001).
- Schrlau, J.E. Comparison between Lichen, Conifer Needles, Resin-Based Passive Air Sampling Devices (PASDs), and Snow to Monitor Semi-Volatile Organic Compounds (SOCs) in the Atmosphere. Master of Science Thesis, Oregon State University, USA (2007).
- Sprovieri, M., Feo, M. L., Precedello, L., Manta, D. S., Sammartino, S. Tamburrino, S., Marsella, E. Heavy metals, polycyclic aromatic hydrocarbons and polychlorinated biphenyls in surface sediments of the Naples harbour (southern Italy). *Chemosphere*, **67**, 998-1009 (2007).

- Stockholm Convention. What are POPs? Suíça (2008a)  
*Acedido a 25 de julho de 2013, em <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/tabid/673/Default.aspx>.*
- Stockholm Convention. The 12 initial POPs under the Stockholm Convention. Suíça (2008 b)  
*Acedido a 25 de julho de 2013, em <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/The12InitialPOPs/tabid/296/Default.aspx>.*
- Stockholm Convention. The new POPs under the Stockholm Convention. Suíça (2008 c)  
*Acedido a 25 de julho de 2013, em <http://chm.pops.int/Convention/ThePOPs/TheNewPOPs/tabid/2511/Default.aspx>.*
- Stockholm Convention. Overview and Mandate. Suíça (2008 d)  
*Acedido a 10 de janeiro de 2014, em <http://chm.pops.int/TheConvention/POPsReviewCommittee/OverviewandMandate/tabid/2806/Default.aspx>.*
- Tasdemir, Y., Esen, F. Urban air PAHs: Concentrations, temporal changes and gas/particle partitioning at a traffic site un Turkey. *Atmospheric Research*, **84**, 1-12 (2007).
- Telli-Karakoç, F., Tolun, L., Henkelmann, B., Klimm, C., Okay, O., Schramm, K.-W. Polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and polychlorinated biphenyls (BPCs) distributions in the Bay of Marmara sea: Izmit Bay. *Environmental Pollution*, **119**, 383-397 (2002).
- United States Department of Health and Human Services. Toxicological profile for polycyclic aromatic hydrocarbons (1995).
- Virkutyte, J., Varma, R. S., Jegatheesan, V. , P., Treatment of Micropollutants in Water and Wastewater. IWA Publishing, UK (2010).



### APÊNDICE 1      Dados

No presente trabalho, foram apenas tratadas as somas das concentrações dos compostos referidos (ver tabela A1.1). Os pontos de amostragem da zona portuária estão designados por **P1**, **P2**, etc até **P10**, designação esta que é sempre acrescida da letra **F**, no caso de a amostra ser proveniente de água profunda, ou da letra **S**, no caso de a mesma ter sido recolhida próximo da superfície livre. As amostragens decorreram em tempo conhecido entre agosto de 2005 e outubro de 2007.

A metodologia analítica na origem deste valores consistiu num método multirresíduo através do qual se faz a quantificação simultânea dos bifenilos-policlorados (BPCs), do hexaclorobenzeno (HCB) e dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAPs). A análise das amostras compreende a extracção em fase sólida e posterior separação dos compostos por cromatografia gasosa e detecção por espectroscopia de massa no modo SIM (em inglês, *single ion monitoring*). O limite de detecção do método é 12 ng/L. A incerteza estimada do método analítico, ronda os 22 %, quando a concentração é inferior a 120 µg/l, o que é o caso. Esta informação encontrava-se anexada ao registo dos relatórios das análises químicas e a sua fonte será mantida confidencial, para que a identidade do porto não seja revelada.

Os registos disponibilizados e tratados compreendem ainda a indicação de ocorrências associadas cronologicamente às amostragens, nomeadamente, descargas de hidrocarbonetos nas proximidades, dragagens, perfurações ou rebentamentos, lavagem de petroleiros, manchas de óleo visíveis ou descargas de águas residuais (ver tabela A1.2).

A movimentação mensal do porto entre janeiro de 2003 e dezembro de 2012 pode ser consultada na tabela A1.3 em termos de número total de embarcações (*NT*) e também traduzida em arqueação bruta total (*ABT*). Foi calculado o quociente entre as duas anteriores, com o objetivo de realizar o seu tratamento estatístico.

**Tabela A1.1** – Concentrações totais dos HAPs estudados, em ng/l. Os pontos de amostragem estão designados por **P1**, **P2**, etc até **P10**, designação esta que é sempre acrescida da letra **F**, no caso de a amostra ser proveniente de água profunda, ou da letra **S**, no caso de a mesma ter sido recolhida próximo da superfície livre. *t* é o tempo decorrido em dias, sendo *t*=1 correspondente ao dia 1 de agosto de 2005. *nd* significa abaixo do limite de deteção de 12 ng/l.

Data de amostragem	<i>t</i>	P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S	P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
<b>25/8/2005</b>	25	nd	nd	nd	nd	nd	nd	398	nd	nd	421	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	326	472
<b>18/10/2005</b>	79	nd	nd	nd	324	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	298	nd	nd	nd	nd	nd
<b>3/11/2005</b>	95	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>16/11/2005</b>	108	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	535	nd	nd	nd	276	nd	nd	nd	nd	323	nd	nd	nd
<b>13/12/2005</b>	135	308	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	377	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>17/1/2006</b>	170	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	326	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>31/1/2006</b>	184	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	595	261	nd	nd
<b>9/2/2006</b>	193	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>23/2/2006</b>	207	nd	nd	nd	nd	nd	nd	268	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>6/3/2006</b>	218	nd	nd	nd	nd	nd	371	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>21/3/2006</b>	233	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	371	nd	nd	nd	nd
<b>4/4/2006</b>	247	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>18/4/2006</b>	261	566	nd	nd	nd	nd	nd	250	nd	345	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>9/5/2006</b>	282	nd	746	nd	nd	nd	nd	487	nd	nd	nd	nd	343	nd	nd	nd	376	nd	nd	nd	nd
<b>23/5/2006</b>	296	nd	nd	322	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
<b>5/6/2006</b>	309	602	Nd	503	nd	nd	nd	316	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd

(continua)

Tabela A1.1 – Continuação.

Data de amostragem	t	P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S	P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
27/6/2006	331	nd	nd	406	307	351	nd	809	nd	nd	nd	nd	nd	272	595	740	486	544	630	715	367
11/7/2006	345	nd	nd	nd	nd	nd	nd	301	718	nd	nd	nd	721	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
25/7/2006	359	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
8/8/2006	373	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/9/2006	408	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
11/10/2006	437	nd	nd	nd	nd	nd	366	nd	nd	nd	nd	nd	288	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
7/11/2006	464	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
12/12/2006	499	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	464	369	nd	nd	nd
16/1/2007	534	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
6/2/2007	555	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd
5/3/2007	582	nd	nd	nd	282	nd	294	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	339	nd	nd	nd	nd	nd
10/4/2007	618	nd	612	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	707	nd	nd	nd	606	1673	nd	nd	993	nd	656
8/5/2007	646	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	469	255	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	nd	343	nd	749
12/6/2007	681	137	898	14	149	51	17	50	103	48	262	129	102	87	218	12	nd	215	34	nd	844
3/7/2007	702	34	nd	nd	15	nd	13	nd	14	114	nd	nd	nd	12	71	12	nd	nd	12	13	12
7/8/2007	737	452	832	358	176	399	1908	309	1549	220	1230	603	406	367	1399	128	764	555	488	957	46
9/10/2007	800	18	nd	1732	nd	126	24	17	nd	47	119	20	nd	nd	nd	nd	nd	nd	28	1371	nd

**Tabela A1.2** – Ocorrências relevantes registadas nas datas de amostragem das águas portuárias.

<b>Data de amostragem</b>	<b>Descarga de hidrocarbonetos nas proximidades?</b>	<b>Dragagem?</b> <i>Local</i>	<b>Perfurações e/ou rebentamentos?</b> <i>Local</i>	<b>Lavagem de petroleiros?</b> <i>Local</i>	<b>Manchas de óleo?</b> <i>Local</i>	<b>Descarga de águas residuais</b> <i>Local</i>
<b>25/8/2005</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>18/10/2005</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>3/11/2005</b>	Sim	Não	Não	Não	Não	Não
<b>16/11/2005</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>13/12/2005</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>17/1/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A8
<b>31/1/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4 e A8
<b>9/2/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>23/2/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>6/3/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>21/3/2006</b>	Não	Não	Sim A5	Não	Não	Sim A4
<b>4/4/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>18/4/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>9/5/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Sim A4
<b>23/5/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>5/6/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>27/6/2006</b>	Não	Sim A4, A6 e A7	Não	Não	Não	Sim A4

(continua)

**Tabela A1.2 – Continuação.**

<b>Data de amostragem</b>	<b>Descarga de hidrocarbonetos nas proximidades?</b>	<b>Dragagem?</b> <i>Local</i>	<b>Perfurações e/ou rebentamentos?</b> <i>Local</i>	<b>Lavagem de petroleiros?</b> <i>Local</i>	<b>Manchas de óleo?</b> <i>Local</i>	<b>Descarga de águas residuais</b> <i>Local</i>
<b>11/7/2006</b>	Não	Sim A4	Sim A6	Não	Sim A2	Sim A4
<b>25/7/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Sim A3	Sim A4
<b>8/8/2006</b>	Não	Sim A4	Não	Não	Não	Não
<b>12/9/2006</b>	Não	Sim A4	Sim A7 e A8	Não	Sim A8	Não
<b>11/10/2006</b>	Não	Não	Sim A7 e A8	Não	Não	Não
<b>7/11/2006</b>	Não	Sim A7	Não	Não	Não	Sim A4
<b>12/12/2006</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>16/1/2007</b>	Não	Sim A6	Não	Não	Não	Sim A4
<b>6/2/2007</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>5/3/2007</b>	Não	Não	Não	Não	Não	Não
<b>10/4/2007</b>	Não	Sim Sem registo	Não	Não	Não	Sim A4
<b>8/5/2007</b>	Não	Sim A5 e A7	Não	Não	Não	Sim A4
<b>12/6/2007</b>	Não	Não	Sim A5	Não	Não	Sim A4
<b>3/7/2007</b>	Não	Sim A6	Sim A5	Não	Não	Sim A4
<b>7/8/2007</b>	Não	Não	Sim A6 e A7	Sim A9	Não	Sim A4
<b>9/10/2007</b>	Não	Não	Não	Sim A4 e A9	Não	Sim A4

**Tabela A1.3** – Movimento mensal do porto, expresso em número total de embarcações (*NT*) e em arqueação bruta total (*ABT*), e quociente entre estas duas variáveis.

<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>
<b>2003</b>	janeiro	225	1637554	7278,018	<b>2004</b>	janeiro	222	1415940	6378,108	<b>2005</b>	janeiro	213	1519814	7135,277
	fevereiro	206	1496538	7264,748		fevereiro	219	1508047	6886,059		fevereiro	207	1456256	7035,053
	março	254	1686071	6638,075		março	258	1635109	6337,632		março	231	1555436	6733,489
	abril	240	1676048	6983,533		abril	242	1581538	6535,281		abril	243	1736676	7146,815
	maio	260	1957531	7528,965		maio	269	2030815	7549,498		maio	261	1991687	7630,985
	junho	232	1791447	7721,754		junho	263	1995837	7588,734		junho	247	1818937	7364,117
	julho	273	1890070	6923,333		julho	227	1734689	7641,802		julho	261	1716561	6576,862
	agosto	241	1735693	7202,046		agosto	202	1389888	6880,634		agosto	240	1571466	6547,775
	setembro	252	2043325	8108,433		setembro	243	1932107	7951,058		setembro	244	1934366	7927,730
	outubro	251	1779456	7089,466		outubro	222	1585930	7143,829		outubro	228	1682395	7378,925
	novembro	239	1661022	6949,883		novembro	225	1669568	7420,302		novembro	226	1598768	7074,195
	dezembro	229	1587875	6933,952		dezembro	210	1493553	7112,157		dezembro	223	1616132	7247,229

(continua)

Tabela A1.3 – Continuação.

<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>
<b>2006</b>	janeiro	228	1726862	7573,956	<b>2007</b>	janeiro	229	1760942	7689,703	<b>2008</b>	janeiro	228	1882712	8257,509
	fevereiro	212	1600640	7550,189		fevereiro	202	1640735	8122,450		fevereiro	227	1808364	7966,361
	março	235	1642320	6988,596		março	266	1952699	7340,974		março	216	1742554	8067,380
	abril	217	1667958	7686,442		abril	224	1788848	7985,929		abril	220	1804630	8202,864
	maio	228	1541492	6760,930		maio	257	2082880	8104,591		maio	253	2227986	8806,269
	junho	241	1804915	7489,274		junho	247	1970391	7977,291		junho	226	2023746	8954,628
	julho	256	1888738	7377,883		julho	227	1716034	7559,621		julho	240	1967952	8199,800
	agosto	247	1809811	7327,170		agosto	226	1707812	7556,690		agosto	219	1806868	8250,539
	setembro	235	1771142	7536,774		setembro	234	1942236	8300,154		setembro	224	2092557	9341,772
	outubro	254	1970108	7756,331		outubro	247	1933680	7828,664		outubro	226	1962673	8684,394
	novembro	218	1510519	6928,986		novembro	206	1590462	7720,689		novembro	213	1883852	8844,376
	dezembro	195	1572436	8063,774		dezembro	213	1671113	7845,601		dezembro	203	1675736	8254,857

(continua)

Tabela A1.3 – Continuação.

<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>	<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>
<b>2009</b>	<b>janeiro</b>	189	1597160	8450,582	<b>2010</b>	<b>janeiro</b>	195	1846393	9468,682	<b>2011</b>	<b>janeiro</b>	218	2141557	9823,656
	<b>fevereiro</b>	214	1879660	8783,458		<b>fevereiro</b>	190	1752702	9224,747		<b>fevereiro</b>	178	1512428	8496,787
	<b>março</b>	229	1949136	8511,511		<b>março</b>	215	2098909	9762,367		<b>março</b>	225	2265530	10069,022
	<b>abril</b>	221	2020694	9143,412		<b>abril</b>	221	2092927	9470,258		<b>abril</b>	239	2272015	9506,339
	<b>maio</b>	236	2030999	8605,928		<b>maio</b>	230	2151496	9354,330		<b>maio</b>	232	2361425	10178,556
	<b>junho</b>	225	2004025	8906,778		<b>junho</b>	220	2029499	9224,995		<b>junho</b>	221	2335187	10566,457
	<b>julho</b>	226	1972973	8729,969		<b>julho</b>	230	1972289	8575,170		<b>julho</b>	229	2158068	9423,878
	<b>agosto</b>	240	1988059	8283,579		<b>agosto</b>	208	2084960	10023,846		<b>agosto</b>	228	2486133	10904,092
	<b>setembro</b>	229	2262482	9879,834		<b>setembro</b>	214	1925854	8999,318		<b>setembro</b>	220	2176373	9892,605
	<b>outubro</b>	226	1970648	8719,681		<b>outubro</b>	227	1936335	8530,110		<b>outubro</b>	217	2070003	9539,184
	<b>novembro</b>	187	1693994	9058,791		<b>novembro</b>	222	2116298	9532,874		<b>novembro</b>	219	2220271	10138,224
	<b>dezembro</b>	188	1820486	9683,436		<b>dezembro</b>	217	1997960	9207,189		<b>dezembro</b>	212	2308819	10890,656

(continua)



Tabela A1.3 – Continuação.

<i>Ano</i>	<i>Mês</i>	<i>NT</i>	<i>ABT</i>	<i>ABT/NT</i>
<b>2012</b>	<b>janeiro</b>	209	2139878	10238,651
	<b>fevereiro</b>	202	1988168	9842,416
	<b>março</b>	223	2289426	10266,484
	<b>abril</b>	219	2398094	10950,201
	<b>maio</b>	222	2455666	11061,559
	<b>junho</b>	227	2543669	11205,590
	<b>julho</b>	238	2540663	10675,055
	<b>agosto</b>	228	2624263	11509,925
	<b>setembro</b>	199	2561031	12869,503
	<b>outubro</b>	221	2434294	11014,905
	<b>novembro</b>	205	2127162	10376,400
	<b>dezembro</b>	198	2104355	10628,056

## Apêndice 2 - Ferramentas estatísticas utilizadas

### A2.1 Medidas descritivas

Esta secção é apresentada sob o ponto de vista da análise de variáveis quantitativas. No final do texto, é feita uma referência à análise de variáveis qualitativas.

As medidas de localização são um indicativo da ordem de grandeza dos valores amostrais, nada informando, no entanto, sobre a sua dispersão.

As medidas de localização mais importantes são a média amostral, a mediana amostral e a moda amostral. Na caracterização da localização de um grupo de dados, a média é quase sempre a melhor medida, dado que é a única sensível a qualquer variação em qualquer valor amostral. No entanto, em amostras com forte assimetria, a mediana é mais adequada.

A média amostral,  $\bar{x}$ , é igual à média aritmética do conjunto de valores amostrais (equação A2.1).

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (\text{A2.1})$$

A mediana amostral,  $me$ , é o valor da variável tal que 50 % ou mais dos valores amostrais lhe são iguais ou inferiores e 50 % ou mais dos valores amostrais lhe são iguais ou superiores. Para determinar a mediana, em primeiro lugar há que ordenar todos os valores da amostra. Se a dimensão amostral,  $n$ , for ímpar, a mediana é igual ao  $\frac{n+1}{2}$ º valor.

Caso  $n$  seja par, então a mediana é igual à média aritmética obtida entre o  $\frac{n}{2}$ º e o  $\frac{n}{2} + 1$ º valores.

A moda amostral,  $mo$ , é, à partida, o valor mais frequente na amostra. No entanto, na verdade, a moda amostral é qualquer valor, ou a média aritmética de qualquer conjunto de valores consecutivos igualmente repetidos, tal que, quer o valor anterior, quer o valor seguinte na amostra ordenada, se repetem um número inferior de vezes. Por esse motivo, podem existir duas ou mais modas amostrais e a amostra dir-se-á bimodal, trimodal, etc,

consoante o número destas. No caso de todos os valores amostrais se repetirem o mesmo número de vezes, a moda não está definida.

As medidas de dispersão são uma indicação do grau de repetitibilidade e proximidade dos valores de uma amostra. Existem várias medidas de dispersão, neste trabalho serão utilizadas quatro: o desvio padrão, o coeficiente de variação, a amplitude global e a amplitude interquartílica.

Na caracterização da dispersão de uma amostra, o desvio padrão é sem dúvida a medida mais comumente usada. No entanto, quando se pretende comparar a dispersão de amostras com diferentes ordens de grandeza, a medida mais indicada é o coeficiente de variação, por ser uma medida adimensional e independente da ordem de grandeza dos valores amostrais.

O desvio padrão amostral,  $s$ , é matematicamente igual à raiz quadrada da média dos quadrados dos desvios, grandeza designada por variância amostral. É mais correto utilizar o desvio padrão amostral corrigido, calculado a partir da variância amostral corrigida (equação A2.2), que é igual à anterior multiplicada por  $n$  e dividida por  $n-1$  (equação A2.3). Ao longo deste trabalho, apenas são utilizadas as formas corrigidas, designadas respetivamente por  $s$  e por  $s^2$ .

$$s = \sqrt{s^2} \quad (\text{A2.2})$$

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \cdot \bar{x}^2}{n-1} \quad (\text{A2.3})$$

O coeficiente de variação,  $cv$ , corresponde ao quociente entre o desvio padrão e a média amostrais (equação A2.4). Trata-se por esse motivo de uma grandeza relativa. É costume apresentar-se em percentagem.

$$cv = \frac{s}{\bar{x}} = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100\% \quad (\text{A2.4})$$

A amplitude global,  $A_G$ , corresponde à diferença entre os valores máximo e mínimo da amostra, respetivamente  $x_{máx}$  e  $x_{mín}$  (equação A2.5).

$$A_G = x_{máx} - x_{mín} \quad (\text{A2.5})$$

A amplitude interquartílica amostral,  $A_{IQ}$ , é igual à diferença entre o terceiro e primeiro quartis amostrais (equação A2.6).

$$A_{IQ} = Q_3 - Q_1 \quad (\text{A2.6})$$

O primeiro quartil,  $Q_1$ , é o valor da variável tal que 25 % dos valores da amostra lhe são iguais ou inferiores e 75 % dos mesmos lhe são iguais ou superiores. Por seu lado, o terceiro quartil,  $Q_3$ , é o valor da variável tal que 75 % dos valores da amostra lhe são iguais ou inferiores e 25 % dos mesmos lhe são iguais ou superiores

A medida estatística de assimetria mais importante é o coeficiente de assimetria amostral,  $g_1$ , calculado pela equação A2.7, em função do terceiro momento amostral centrado,  $m_3$ , dado pela equação A2.8.

$$g_1 = \frac{n^2}{(n-1)(n-2)} \cdot \frac{m_3}{s^3} \quad (\text{A2.7})$$

$$m_3 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^3}{n} \quad (\text{A2.8})$$

O valor do coeficiente de assimetria amostral é nulo, se a amostra for perfeitamente simétrica, negativo, se a amostra apresentar assimetria negativa ou à esquerda (cauda à esquerda) ou positivo, se a amostra apresentar assimetria positiva ou à direita (cauda à direita).

Considera-se que a população da qual foi retirada a amostra apresenta, de forma estatisticamente significativa, uma assimetria negativa apenas se  $g_1/ErrStd < -1,96$  e uma assimetria positiva apenas se  $g_1/ErrStd > 1,96$  (Pestana e e Gageiro, 2003), onde *ErrStd* é o erro padrão associado a  $g_1$ , que neste trabalho foi calculado usando as potencialidades do *software* SPSS (versão 19).

A medida estatística de curtose ou achatamento mais importante é o coeficiente de curtose amostral,  $g_2$ , calculado pela equação A2.9, em função do quarto momento amostral centrado,  $m_4$ , dado pela equação A2.10.

$$g_2 = \frac{n^2 (n+1)}{(n-1)(n-2)(n-3)} \cdot \frac{m_4}{s^4} - 3 \cdot \frac{(n-1)^2}{(n-2)(n-3)} \quad (\text{A2.9})$$

$$m_4 = \frac{\sum (x_i - \bar{x})^4}{n} \quad (\text{A2.10})$$

O valor do coeficiente de curtose amostral é nulo quando a amostra tenha uma curtose semelhante à da distribuição normal – amostra mesocúrtica. Se a amostra apresentar uma curtose menos acentuada do que a distribuição normal (mais achatada, com menor concentração de dados ao centro) – amostra platicúrtica –  $g_2$  é negativo. Caso a amostra apresente uma curtose mais acentuada do que a distribuição normal (menos

achatada, com maior concentração de dados ao centro) – amostra leptocúrtica, então  $g_2$  é positivo.

Com significado estatístico, a população da qual foi retirada a amostra é considerada platicúrtica apenas se  $g_2/ErrStd < -1,96$  e leptocúrtica se  $g_2/ErrStd > 1,96$  (Pestana e e Gageiro, 2003), onde  $ErrStd$  é o erro padrão associado a  $g_2$ , que ao longo deste trabalho foi calculado com recurso ao software estatístico SPSS (versão 19).

No caso de variáveis qualitativas, não é possível realizar a maioria dos cálculos atrás descritos. Para variáveis nominais, entre as medidas apresentadas, apenas podemos calcular a moda amostral, quando definida.

### A2.2 Correlação entre duas variáveis

Duas variáveis quantitativas  $X$  e  $Y$  dizem-se correlacionadas linearmente, se entre elas existir uma dependência funcional do tipo  $Y = \beta_1 + \beta_2 X$ . No entanto, pode acontecer que entre os valores de duas variáveis exista alguma relação linear associada à influência de outras variáveis ou a fatores aleatórios. Nesses casos, a relação linear di-se-á imperfeita, por oposição àquela na qual a dependência é total, designada por perfeita.

O coeficiente de correlação linear,  $\rho$ , caracteriza a intensidade deste tipo de correlação entre duas variáveis. Se  $\rho$  for igual a 1, a relação é perfeita e positiva ( $\beta_2 > 0$ ), se igual a -1 a relação também é perfeita, mas, neste caso, negativa ( $\beta_2 < 0$ ). Se  $\rho$  for nulo, então não existe qualquer relação linear entre as variáveis em causa, o que não significa necessariamente que as variáveis sejam independentes, podendo haver entre elas outro tipo de relação. Se o coeficiente de correlação linear estiver compreendido entre -1 e 0 ou então entre 0 e 1, a relação linear diz-se imperfeita, respetivamente negativa ou positiva, sendo tanto mais intensa quanto mais próximo for o valor de  $\rho$  de  $\pm 1$ .

O cálculo do valor de  $\rho$  exige o conhecimento completo da população, o que na maioria dos casos não acontece. Por esse motivo é comum calcular-se o coeficiente de correlação linear amostral (equação A2.11), também designado por coeficiente de Pearson,  $r$  ou  $r_{xy}$ , com base no conhecimento de uma amostra bivariada (dados emparelhados). Este constitui um bom estimador do coeficiente de correlação linear populacional.

$$r = r_{xy} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sqrt{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n y_i^2 - n \bar{y}^2}} \quad (\text{A2.11})$$

Nesta expressão,  $x_i$  e  $y_i$  são os valores amostrais emparelhados das duas variáveis a correlacionar,  $X$  e  $Y$ .  $n$  é a dimensão amostral.  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são respetivamente as médias aritméticas dos valores amostrais disponíveis de  $X$  e de  $Y$  (médias amostrais).

Sendo calculado com base em dados amostrais, o valor de  $r$  está sempre afetado de erros aleatórios e a sua interpretação carece de significância estatística. A variável fulcral calculada na equação A2.12 segue uma distribuição T de Student com  $n-2$  graus de liberdade (Cohen et al, 2013).

$$t = \frac{r\sqrt{n-2}}{\sqrt{1-r^2}} \quad (\text{A2.12})$$

Esta variável pode ser utilizada na construção de intervalos de confiança para  $\rho$ , ou então em testes de hipóteses bilaterais ou unilaterais, para verificação da existência de nenhuma ou alguma correlação linear (neste trabalho, aplicaram-se os testes bilateral e unilateral à direita), tais como:

$$\begin{array}{ll} H_0: \rho = 0 & \text{ou} \quad H_0: \rho = 0 \\ H_1: \rho \neq 0 & H_1: \rho > 0 \end{array}$$

Uma vez constatada a existência de uma relação linear entre duas variáveis, ainda que imperfeita por afetada por outras variáveis ou por aleatoriedade, impõe-se conhecer essa mesma relação, ou seja estabelecer a expressão matemática que a transcreve. Para tal seria necessário conhecer os valores dos parâmetros  $\beta_1$  e de  $\beta_2$ , mas, uma vez mais, o seu cálculo exigiria o conhecimento exaustivo da população, conhecimento esse que maioritariamente é inacessível. No entanto, com base apenas em dados amostrais emparelhados, é possível estabelecer-se um ajuste linear, calculando os valores de dois bons estimadores destes parâmetros, respetivamente,  $b$  e  $m$ , cujas expressões estão teoricamente deduzidas pelo método dos mínimos quadrados (equações A2.13 e A2.14):

$$b = \bar{y} - m \cdot \bar{x} \quad (\text{A2.13})$$

$$m = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - n \bar{x} \bar{y}}{\sum_{i=1}^n x_i^2 - n \bar{x}^2} \quad (\text{A2.14})$$

nas quais, uma vez mais,  $x_i$  e  $y_i$  são os valores amostrais emparelhados das duas variáveis a correlacionar,  $X$  e  $Y$ ;  $n$  é a dimensão amostral e  $\bar{x}$  e  $\bar{y}$  são respetivamente as médias aritméticas dos valores amostrais disponíveis de  $X$  e de  $Y$  (médias amostrais).

O coeficiente de determinação,  $R^2$ , permite caracterizar a qualidade do ajuste estabelecido, sendo por definição, correspondente ao quociente entre a variância da variável dependente que está explicada pelo ajuste e a variância total dos valores amostrais da mesma variável (eq. A2.15). Por esse motivo, é comum ser convertido em percentagem.

$$R^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left( \hat{y}_i - \bar{y} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \left( y_i - \bar{y} \right)^2} \quad (\text{A2.15})$$

Sendo  $\hat{y}_i$  o valor estimado para a variável dependente, segundo o ajuste linear estabelecido, quando a variável independente assume o valor amostral  $x_i$  (eq. A2.167).

$$\hat{y}_i = a + b x_i \quad (\text{A2.16})$$

Comprova-se que, para o caso do ajuste linear, existe uma relação matemática simples entre o coeficiente de determinação e o coeficiente de correlação linear amostral de Pearson (eq. A2.17).

$$R^2 = r_{xy}^2 \quad (\text{A2.17})$$

Mesmo que não haja uma relação linear entre duas variáveis, é possível eventualmente existir uma outra qualquer correlação. O teste ao coeficiente ordinal de Spearman,  $\rho_S$ , avalia se existe ou não uma associação ordinal entre duas variáveis,  $X$  e  $Y$ , com base numa amostra bivariada. As hipóteses para a avaliação de uma associação positiva (teste unilateral à direita) são:

$H_0$ : As variáveis não estão associadas;  $\rho_S = 0$

$H_1$ : As variáveis estão diretamente associadas;  $\rho_S > 0$

Na realização do teste, começa-se por atribuir um número de ordem a cada conjunto de valores de cada variável, separadamente. Sempre que são verificados empates, considera-se o número de ordem médio entre aqueles que seriam atribuídos caso os empates não se verificassem.  $d_i$  é a diferença entre os números de ordem assim atribuídos ao  $i$ -ésimo par de observações. O valor do coeficiente de correlação ordinal de Spearman

vem dado pela equação A2.18, na qual  $n$  é o número de pares comparados (Guimarães e Cabral, 1997).

$$r_s = 1 - \frac{6 \cdot \sum_{i=1}^n d_i^2}{n \cdot (n^2 - 1)} \quad (\text{A2.18})$$

O coeficiente assim calculado constitui a estatística do teste. Guimarães e Cabral (1997) apresentam os valores críticos de  $r_s$  para comparações de 5 a 30 pares. Para um teste unilateral à direita, a um nível de significância de 0,05 e para 12 pares, o valor crítico de  $r_s$  é igual a 0,497.

O teste de Mann-Kendall (U. S. Army Corps of Engineers, 2005) é um teste não paramétrico que avalia se existe uma tendência na variação de uma variável com base em valores amostrais sequenciais, por exemplo, cronologicamente. Sendo assim, neste estudo, este teste foi aplicado para avaliar a existência de uma qualquer tendência de evolução de uma variável no tempo. As hipóteses deste teste são:

$H_0$ : Não há tendência de evolução.

$H_1$ : Há uma (qualquer) tendência de evolução.

Para realizar o teste, começa-se por calcular os sinais  $sig_{ij}$  entre todos os possíveis pares de valores  $x_i$  e  $x_j$ ,  $i \neq j$ , pela equação A2.19 e a sua soma  $Ssig$  de acordo com a equação A2.20.

$$sig_{ij} = \begin{cases} -1, & \text{se } x_i < x_j \\ 0, & \text{se } x_i = x_j \\ 1, & \text{se } x_i > x_j \end{cases} \quad (\text{A2.19})$$

$$Ssig = \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n sig_{ij} \quad (\text{A2.20})$$

É necessário agrupar os  $n$  valores amostrais em grupos de valores iguais. Formam-se assim  $ng$  grupos, sendo que ao grupo  $k$  correspondem um número de valores repetidos  $ne_k$ . Pode-se então calcular a variância de  $Ssig$ ,  $Var[Ssig]$  de acordo com a equação A2.21.

$$Var[Ssig] = \frac{1}{18} \left[ n(n-1)(2n+5) - \sum_{k=1}^{ng} ne_k(ne_k-1)(2ne_k+5) \right] \quad (\text{A2.21})$$

A estatística do teste vem dada pela equação A2.22 e, para  $n > 8$ , segue aproximadamente uma distribuição normal reduzida.



$$ET = \begin{cases} \frac{S_{sig} + 1}{\sqrt{\text{VAR}[S_{sig}]}} , \text{ se } S_{sig} < 0 \\ 0, \text{ se } S_{sig} = 0 \\ \frac{S_{sig} - 1}{\sqrt{\text{VAR}[S_{sig}]}} , \text{ se } S_{sig} > 0 \end{cases} \quad (\text{A2.22})$$

### A2.3 Decomposição e análise de séries temporais

O conjunto de valores de uma variável  $Y$  recolhidos a intervalos de tempo constantes, organizados em  $n$  períodos principais e  $m$  subperíodos por cada período principal constitui uma série temporal.

O comportamento de uma variável ao longo do tempo pode ser considerado como resultado da combinação de quatro componentes ou movimentos (Murteira, 1993):

- a componente de tendência,  $T$ , que, como o próprio nome indica, representa a tendência da variável para globalmente aumentar, diminuir ou manter-se constante no tempo, de forma linear ou outra.
- a componente de sazonalidade,  $S$ , que compreende as alterações periódicas verificadas ao longo de cada período, por diferenciação dos respetivos subperíodos.
- a componente de ciclicidade,  $C$ , mais complexa de analisar, uma vez que corresponde a grandes ciclos de variação, como económicos, ambientais, etc.
- a componente aleatória,  $E$ , ou seja, a componente não explicada.

De acordo com um modelo aditivo, o valor real de uma variável  $Y$  observado resultada soma dos valores destes quatro movimentos (equação A2.23).

$$Y = T + S + C + E \quad (\text{A2.23})$$

O modelo aditivo é adequado em situações nas quais as oscilações periódicas dos valores atribuídas à sazonalidade apresentam amplitudes constantes ou aproximadamente constantes, independentemente da grandeza dos valores reais.

Há vários métodos para calcular a componente de tendência. Neste trabalho aplicou-se o método do ajuste linear à totalidade dos resultados em função do tempo (equação A2.24). Para este cálculo, a variável tempo é considerada inteira, atribuindo-se ao primeiro subperíodo do primeiro período o valor 1 e assim sucessivamente.

$$T_{ij} = a + b t_{ij} \quad (\text{A2.24})$$

A contribuição da ciclicidade não foi considerada neste estudo, por insuficiência de dados, já que a deteção desta componente exige o conhecimento de valores ao longo de uma grande quantidade de períodos.

Uma vez conhecida a componente de tendência e considerando o método aditivo que foi o aplicado neste trabalho, a sazonalidade é inicialmente calculada pela equação A2.25.

$$S^*_{ij} = y_{ij} - T_{ij} \quad (A2.25)$$

na qual  $i$  é o período principal, de valor 1,2 ... até  $n$ , o número total de períodos principais em análise, e  $j$  representa o subperíodo, através de valores inteiros desde 1 até ao número de subperíodos por período,  $m$ . Posteriormente, calcula-se apenas um coeficiente para cada subperíodo, considerando a média aritmética de todos os subperíodos semelhantes:

$$S_j = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n S^*_{ij} \quad (A2.26)$$

No modelo aditivo, a soma de todos os coeficientes de sazonalidade deverá ser igual a 0. Sempre que tal não aconteça, o resíduo é distribuído em partes iguais por todos os coeficientes.

O coeficiente de sazonalidade assim calculado significa o número de unidades que em média o respetivo subperíodo apresenta acima/abaixo do valor de tendência calculado para o mesmo, respetivamente consoante o seu valor seja positivo/negativo.

A previsão para qualquer subperíodo passado ou futuro resulta da adição da componente de tendência prevista, segundo o modelo linear, com o respetivo coeficiente de sazonalidade. Ou seja, se o subperíodo  $ij$  corresponde globalmente a um tempo  $t_{ij}$ , vem:

$$\hat{T}_{ij} = a + b t_{ij} \quad (A2.27)$$

$$\hat{S}_{ij} = S_j \quad (A2.28)$$

$$\hat{y}_{ij} = \hat{T}_{ij} + \hat{S}_{ij} \quad (A2.29)$$

A percentagem de variância total explicada pelo modelo é igual ao coeficiente de determinação total,  $R^2_{Total}$  calculado com base nos  $m \times n$  valores de  $Y$  conhecidos, por comparação com os correspondentes valores estimados, segundo a equação A2.30.

$$R^2_{Total} = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \hat{y}_{ij} - \bar{y} \right)^2}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( y_{ij} - \bar{y} \right)^2} \quad (A2.30)$$

Sendo  $\hat{y}_i$  o valor estimado para a variável  $Y$  pela equação A2.29.

A percentagem de variância explicada pela tendência,  $R^2_T$ , é calculada pela equação A2.31.

$$R^2_T = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (T_{ij} - \bar{y})}{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m (y_{ij} - \bar{y})} \quad (\text{A2.31})$$

A percentagem de variância explicada pela sazonalidade,  $R^2_S$  resulta da diferença das duas anteriores (equação A2.32).

$$R^2_S = R^2_{\text{Total}} - R^2_T \quad (\text{A2.32})$$

#### **A2.4 Comparação de médias, com base em amostras emparelhadas**

Amostras emparelhadas são conjuntos de dados bi, tri, etc, variados; ou seja nelas existe uma relação biunívoca, em tempo, em indivíduo ou outro critério, entre cada valor de uma e um único valor de cada uma outra. Amostras emparelhadas apresentam necessariamente dimensões iguais.

Na comparação das médias de duas populações A e B, com base em duas amostras emparelhadas de dimensão  $n$  extraídas das mesmas, neste trabalho aplicou-se preferencialmente o teste T de Student à média das diferenças  $\Delta_i = x_{Ai} - x_{Bi}$ . Este teste exige que as diferenças sejam normalmente distribuídas e/ou que  $n > 30$  (por aplicação do Teorema do Limite Central). Para o teste bilateral, as suas hipóteses são:

$$H_0: \mu_{\Delta} = 0$$

$$H_1: \mu_{\Delta} \neq 0$$

A estatística do teste é igual à variável fulcral indicada na equação A2.33 e segue uma distribuição T de Student com  $n-1$  graus de liberdade (Guimarães e Cabral, 1997).

$$ET = \frac{\bar{\Delta} - \mu_{\Delta 0}}{s_{\Delta} / \sqrt{n}} \quad (\text{A2.33})$$

sendo  $\bar{\Delta}$  e  $s_{\Delta}$  respetivamente a média amostral e o desvio padrão amostral das  $n$  diferenças conhecidas e  $\mu_{\Delta 0}$  o valor em teste, que será igual a 0, quando se pretenda testar se a média das diferenças é nula.

No presente trabalho, este teste foi realizado com o auxílio do *software* Excel (versão 2003).

A validade do teste T para amostras emparelhadas está dependente da verificação de pressupostos, nomeadamente, a distribuição normal das diferenças. Quando este não se verifique, o teste pode ainda ser aplicado de forma aproximadamente válida, se as dimensões amostrais forem superiores a 30, por aplicação do Teorema do Limite Central. Sempre que tal não aconteça, a alternativa é a utilização de testes não paramétricos. Neste trabalho, optou-se pela teste do Sinal, uma vez que não exige a simetria das diferenças, como acontece no teste Wilcoxon (Guimarães e Cabral, 1997).

O teste do Sinal é um teste não paramétrico que avalia a proporção,  $\pi$ , de pares de valores nos quais o proveniente de uma amostra é superior (ou inferior) em relação ao valor correspondente na outra amostra. Sendo assim, as hipóteses do teste bilateral são:

$$H_0: \pi = 0,5$$

$$H_1: \pi \neq 0,5$$

A estatística do teste é igual ao número de pares nos quais se verifica que o valor proveniente de uma amostra é superior (ou inferior) ao correspondente valor proveniente da outra amostra. Os empates não deverão ser considerados. Esta variável segue uma distribuição binomial com número de experiências igual ao número de pares comparados subtraído do número de empates e probabilidade de sucesso igual a 0,5 (Guimarães e Cabral, 1997).

Neste trabalho, para a realização deste teste utilizou-se as potencialidades do *software* SPSS (versão 19).

Para comparar simultaneamente três ou mais amostras emparelhadas, utilizou-se neste trabalho o teste de Friedman. As suas hipóteses são:

$H_0$ : Não há diferenças entre as  $k$  populações das quais foram extraídas as amostras.

$H_1$ : Há diferenças entre as  $k$  populações das quais foram extraídas as amostras.

Na realização do teste, começa-se por atribuir independentemente números de ordem aos valores de cada conjunto de  $k$  valores emparelhados. Seguidamente, somam-se as ordens assim obtidas para cada amostra. A estatística do teste é uma função destas somas, das dimensões amostrais e do número de amostras (Conover e Iman, 1981), para amostras grandes, segue aproximadamente uma distribuição do qui-quadrado.

Neste trabalho, o teste de Friedman foi realizado em SPSS (versão 19).

### A2.5 Comparação de médias, com base em amostras independentes

Amostras independentes são aquelas nas quais não é possível estabelecer qualquer relação, em tempo, em indivíduo ou outro critério, entre cada valor de uma amostra e um único valor de cada uma outra amostra. Amostras independentes podem ter ou não dimensões iguais.

O teste T de Student para comparação das médias de duas populações com base em duas amostras independentes é um teste potente. Porém, a sua validade do teste T depende da verificação do pressuposto da normalidade dos valores de ambas as amostras ou então, por aplicação do Teorema do Limite Central, de que ambas as dimensões amostrais sejam superiores a 30. Neste estudo, quando houve necessidade de comparar amostras independentes, tal pressuposto não se verificou e as amostras não apresentavam dimensão suficiente, pelo que foi necessário recorrer a um teste alternativo.

O teste MWW (ou teste Mann-Whitney-Wilcoxon) é um teste não paramétrico para a comparação de duas medianas populacionais,  $\eta_A$  e  $\eta_B$ , com base em duas amostras independentes extraídas dessas populações. Para o teste bilateral, as hipóteses são:

$$H_0: \eta_A = \eta_B$$

$$H_1: \eta_A \neq \eta_B$$

O procedimento do teste consiste (Guimarães e Cabral, 1997) em ordenar em conjunto e atribuir números de ordem aos valores das duas amostras. Os empates são resolvidos atribuindo o número de ordem médio entre aqueles que seriam atribuídos caso os mesmos empates não se verificassem. A estatística do teste é igual à soma dos números de ordem relativos à amostra de menor dimensão e a sua distribuição teórica pode ser consultada em Guimarães e Cabral (1997).

No presente estudo este teste foi realizado utilizando as potencialidades do *software* SPSS (versão 19).

### A2.6 Verificação do pressuposto da normalidade

O teste K-S (ou teste Kolmogorov-Smirnov) é um teste de aderência ou qualidade de ajuste que tem por base a análise da proximidade das frequências acumuladas absolutas dos valores amostrais à função de distribuição do modelo populacional em causa. Na maioria das situações, este teste é mais potente do que o teste de ajustamento do qui-quadrado (Guimarães e Cabral, 1997).

O teste pode ser realizado a uma distribuição teórica com os parâmetros pré-especificados, mas, caso estes não sejam formulados nas hipóteses do teste, poderão ser estimados a partir dos valores amostrais. Na situação deste estudo estimaram-se a média e a variância da distribuição normal, respetivamente pela média e variância corrigidas amostrais (equações A2.34 e A2.35).

$$\hat{\mu} = \bar{x} \quad (\text{A2.34})$$

$$\hat{\sigma}^2 = s^2 \quad (\text{A2.35})$$

Sendo assim, neste trabalho, as hipóteses do teste são:

$H_0$ : A amostra foi extraída de uma população normalmente distribuída.

$H_1$ : A amostra não foi extraída de uma população normalmente distribuída.

Na sua realização, começa-se por ordenar crescentemente os valores amostrais diferentes e, para cada um, determina-se o número de vezes que ele próprio ou valores que lhe são inferiores surgem na amostra,  $Fa_i$  e compara-se com o valor da função de distribuição teórica em teste para o mesmo valor,  $Fd_i$ . A estatística do teste,  $D$ , é igual ao maior valor absoluto de diferença entre as duas anteriores (equação A2.36).

$$D = \max |Fa_i - Fd_i| \quad (\text{A2.36})$$

A distribuição de probabilidades desta variável pode ser consultada em em Guimarães e Cabral (1997).

Neste estudo o teste K-S foi realizado utilizando as potencialidades do *software* SPSS (versão 19).

### Referências

- Cohen, J., Cohen, P. West, S. G., Aiken, L. Applied Multiple Regression/Correlation Analysis for the Behavioral Sciences. Routledge (2013).
- Conover, W. J., Iman, R. L. Rank Transformations as a Bridge between Parametric and Nonparametric Statistics. The American Statistician, **35**, 124-129 (1981).
- Guimarães, R. C., Cabral, J. A. S. Estatística. Mc Graw Hill. Lisboa (1997).
- Murteira, B. J. F. Análise Exploratória de Dados. Estatística Descritiva. McGraw-Hill. Lisboa (1993)
- Pestana, M. H., Gageiro, J. N. Análise de Dados para Ciências Sociais. A Complementaridade do SPSS. Edições Sílabo, 3a edição. Lisboa (2003).
- U.S. Army Corps of Engineers. Annual Groundwater Report. HydroGeoLogic, Inc. California (2005).  
*Acedido a 22 de fevereiro de 2014 em [http://199.255.250.170/ar\\_pdfs/ar-ou1-520c/appendices/appendix%20d.pdf](http://199.255.250.170/ar_pdfs/ar-ou1-520c/appendices/appendix%20d.pdf).*

## APÊNDICE 3 Cálculos relacionados com a análise descritiva dos dados

Na tabela 3.1 podem ser consultados os valores de algumas medidas descritivas calculadas para as concentrações totais dos HAPs estudados registadas ao longo do tempo para cada ponto de amostragem e profundidade estudados.

Note-se que considera-se haver assimetria negativa estatisticamente significativa apenas se  $g_1/ErrStd < -1,96$  e assimetria positiva também significativa apenas se  $g_1/ErrStd > 1,96$  (Pestana e Gageiro, 2003).

Similarmente, a população da qual foi extraída cada amostra só pode ser considerada significativamente platicúrtica se  $g_2/ErrStd < -1,96$  e leptocúrtica se  $g_2/ErrStd > 1,96$  (Pestana e Gageiro, 2003).

Na tabela 3.2, estão também descritivamente analisadas as concentrações totais dos HAPs estudados, mas desta vez agrupados por data de amostragem. Cada conjunto de valores corresponde aos resultados obtidos nos 10 pontos de amostragem, e nas duas profundidades estudadas (1 m e 9 m).

Devem ser tomadas em conta as mesmas considerações anteriormente referidas, relativamente à análise dos coeficientes de assimetria e curtose.

Na tabela 3.3 podem consultar-se o número de amostragens nas quais foram registados os vários tipos de ocorrências estudados. Na tabela 3.4 a contagem é realizada individualmente para cada ponto de amostragem.

Finalmente, na tabela 3.5, podem ser consultados os valores de algumas medidas descritivas para as variáveis relacionadas com o movimento portuário, número total de embarcações por mês,  $NT$ , arqueação bruta total mensal,  $ABT$  e o quociente  $ABT/NT$ .



## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela A3.1** – Medidas descritivas para a concentração total de HAPs, em ng/L, por ponto de amostragem e profundidade. O *ErrStd* é igual a 0,4086 para  $g_1$  e 0,7984, para  $g_2$ . sign é significado.

Ponto de amostragem e profundidade		P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
Dimensão	<i>n</i>	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
Medidas de localização	$\bar{y}$	64,15	93,58	101,06	37,97	28,09	90,70	97,12	102,67	31,18	83,00
	<i>me</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>mo</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Medidas de Dispersão (e medidas relacionadas)	<i>s</i>	164,54	258,65	321,75	94,30	92,68	341,32	190,54	310,45	82,51	252,83
	$s^2$	27074	66898	103521	8893	8589	116502	36307	96378	6809	63921
	<i>cv%</i>	256,5%	276,4%	318,4%	248,4%	329,9%	376,3%	196,2%	302,4%	264,6%	304,6%
	$x_{\min}$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$x_{\max}$	602	898	1732	324	399	1908	809	1549	345	1230
	$A_G$	602	898	1732	324	399	1908	809	1549	345	1230
	$Q_1$	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	$Q_3$	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
	$A_{IQ}$	0	0	0	0	0	0	50	0	0	0
Medidas de assimetria	$g_1$	2,600	2,531	4,425	2,377	3,553	5,047	2,224	3,734	2,878	3,665
	$g_1/ErrStd$	6,357	6,188	10,81	5,812	8,687	12,34	5,438	9,130	7,037	8,961
	<i>sign</i>	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva
Medidas de curtose	$g_2$	5,634	4,883	21,744	4,348	11,983	27,037	5,210	15,268	7,719	14,209
	$g_2/ErrStd$	7,060	6,119	27,25	5,449	15,02	33,88	6,529	19,13	9,673	17,81
	<i>sign</i>	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica

(continua)

Tabela A3.1 – Continuação.

Ponto de amostragem e profundidade		P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
Dimensão	<i>n</i>	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
Medidas de localização	$\bar{y}$	22,79	79,91	42,18	97,42	97,03	74,58	78,82	84,52	102,48	95,33
	<i>me</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>mo</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Medidas de Dispersão (e medidas relacionadas)	<i>s</i>	106,58	169,43	135,25	280,85	318,99	187,97	180,25	221,73	309,56	234,75
	<i>s</i> <sup>2</sup>	11360	28707	18293	78878	101757	35334	32490	49164	95830	55109
	<i>cv</i> %	467,7%	212,0%	320,6%	288,3%	328,8%	252,1%	228,7%	262,4%	302,1%	246,2%
	<i>x<sub>mín</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>x<sub>máx</sub></i>	603	721	654	1399	1673	764	595	993	1371	844
	<i>A<sub>G</sub></i>	603	721	654	1399	1673	764	595	993	1371	844
	<i>Q<sub>1</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>Q<sub>3</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>A<sub>IQ</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Medidas de assimetria	<i>g<sub>1</sub></i>	5,390	2,370	3,676	3,677	4,281	2,495	2,127	3,005	3,224	2,380
	<i>g<sub>1</sub>/ErrStd</i>	13,18	5,795	8,988	8,990	10,47	6,100	5,200	7,347	7,883	5,819
	<i>sign</i>	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva
Medidas de curtose	<i>g<sub>2</sub></i>	29,847	5,718	14,061	14,897	19,807	5,587	3,171	9,222	10,117	4,435
	<i>g<sub>2</sub>/ErrStd</i>	37,40	7,165	17,62	18,67	24,82	7,001	3,974	11,56	12,68	5,558
	<i>sign</i>	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela A3.2** – Medidas descritivas para a concentração total de HAPs, em ng/L, por data de amostragem. O *ErrStd* é igual a 0,5121 para  $g_1$  e 0,9924, para  $g_2$ . sign é significado; não sig. é não significativa; não def. significa não definida.  $t$  é o tempo decorrido em dias, sendo  $t=1$  o dia 1 de agosto de 2005.

<b>Data de amostragem</b>		<b>25/8/2005</b>	<b>18/10/2005</b>	<b>3/11/2005</b>	<b>16/11/2005</b>	<b>13/12/2005</b>	<b>17/1/2006</b>	<b>31/1/2006</b>	<b>9/2/2006</b>	<b>23/2/2006</b>
<b><math>t</math></b>		25	79	95	108	135	170	184	193	207
<b>Dimensão</b>	<b><math>n</math></b>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Medidas de localização</b>	<b><math>\bar{y}</math></b>	<b>80,85</b>	<b>31,10</b>	<b>0,00</b>	<b>56,70</b>	<b>34,25</b>	<b>16,30</b>	<b>42,80</b>	<b>0,00</b>	<b>13,40</b>
	<b><math>me</math></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<b><math>mo</math></b>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Medidas de dispersão</b>	<b><math>s</math></b>	167,64	95,82	0,00	145,54	106,01	72,90	142,44	0,00	59,93
	<b><math>s^2</math></b>	28104	9181	0	21181	11239	5314	20290	0	3591
	<b><math>cv\%</math></b>	207,3%	308,1%	não def.	256,7%	309,5%	447,2%	332,8%	não def.	447,2%
	<b><math>x_{\min}</math></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<b><math>x_{\max}</math></b>	472	324	0	535	377	326	595	0	268
	<b><math>A_G</math></b>	472	324	0	535	377	326	595	0	268
	<b><math>Q_1</math></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<b><math>Q_3</math></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<b><math>A_{IQ}</math></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Medidas de assimetria</b>	<b><math>g_1</math></b>	1,705	2,898	não def.	2,575	2,948	4,472	3,589	não def.	4,472
	<b><math>g_1/ErrStd</math></b>	3,330	5,660	---	5,029	5,756	8,733	7,008	---	8,732
	<b>sign</b>	Não sig.	Positiva	---	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	---	Positiva
<b>Medidas de curtose</b>	<b><math>g_2</math></b>	1,144	7,132	não def.	6,099	7,580	20,000	13,185	não def.	20,000
	<b><math>g_2/ErrStd</math></b>	1,153	7,187	---	6,146	7,639	20,15	13,29	---	20,15
	<b>sign</b>	Mesocúrtica	Leptocúrtica	---	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	---	Leptocúrtica

(continua)

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

Tabela A3.2 – Continuação.

<b>Data de amostragem</b>		6/3/2006	21/3/2006	4/4/2006	18/4/2006	9/5/2006	23/5/2006	5/6/2006	27/6/2006	11/7/2006
<i>t</i>		218	233	247	261	282	296	309	331	345
<b>Dimensão</b>	<i>n</i>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Medidas de localização</b>	$\bar{y}$	18,55	18,55	0,00	58,05	97,60	16,10	71,05	311,10	87,00
	<i>me</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	329,00	0,00
	<i>mo</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Medidas de dispersão</b>	<i>s</i>	82,96	82,96	0,00	151,22	213,02	72,00	179,81	294,84	226,48
	<i>s</i> <sup>2</sup>	6882	6882	0	22868	45379	5184	32332	86929	51294
	<i>cv</i> %	447,2%	447,2%	não def.	260,5%	218,3%	447,2%	253,1%	94,8%	260,3%
	<i>x</i> <sub>mín</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>x</i> <sub>máx</sub>	371	371	0	566	746	322	602	809	721
	<i>A</i> <sub>G</sub>	371	371	0	566	746	322	602	809	721
	<i>Q</i> <sub>1</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>Q</i> <sub>3</sub>	0	0	0	0	0	0	0	556,75	0
	<i>A</i> <sub>IQ</sub>	0	0	0	0	0	0	0	556,75	0
<b>Medidas de assimetria</b>	<i>g</i> <sub>1</sub>	4,472	4,472	não def.	2,679	2,136	4,472	2,403	0,232	2,541
	<i>g</i> <sub>1</sub> / <i>ErrStd</i>	8,733	8,733	---	5,232	4,172	8,733	4,692	0,453	4,961
	<i>sign</i>	Positiva	Positiva	---	Positiva	Positiva	Positiva	Positiva	Não sigf.	Positiva
<b>Medidas de curtose</b>	<i>g</i> <sub>2</sub>	20,000	20,000	não def.	6,808	3,857	20,000	4,637	-1,458	5,334
	<i>g</i> <sub>2</sub> / <i>ErrStd</i>	20,15	20,15	---	6,860	3,887	20,15	4,673	-1,470	5,375
	<i>sign</i>	Leptocúrtica	Leptocúrtica	---	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica

(continua)

Tabela A3.2 – Continuação.

<b>Data de amostragem</b>		25/7/2006	8/8/2006	12/9/2006	11/10/2006	7/11/2006	12/12/2006	16/1/2007	6/2/2007	5/3/2007
<b>t</b>		359	373	408	437	464	499	534	555	582
<b>Dimensão</b>	<b>n</b>	20	20	20	20	20	20	20	20	20
<b>Medidas de localização</b>	$\bar{y}$	0,00	0,00	0,00	32,70	0,00	41,65	0,00	0,00	45,75
	<i>me</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
	<i>mo</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
<b>Medidas de dispersão</b>	<i>s</i>	0,00	0,00	0,00	101,44	0,00	129,12	0,00	0,00	112,16
	<i>s</i> <sup>2</sup>	0	0	0	10290	0	16672	0	0	12580
	<i>cv</i> %	não def.	não def.	não def.	310,2%	não def.	310,0%	não def.	não def.	245,2%
	<i>x</i> <sub>min</sub>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>x</i> <sub>máx</sub>	0	0	0	366	0	464	0	0	339
	<i>A<sub>G</sub></i>	0	0	0	366	0	464	0	0	339
	<i>Q<sub>1</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>Q<sub>3</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	<i>A<sub>IQ</sub></i>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>Medidas de assimetria</b>	<i>g<sub>1</sub></i>	não def.	não def.	não def.	2,971	não def.	2,964	não def.	não def.	2,158
	<i>g<sub>1</sub>/ErrStd</i>	---	---	---	5,802	---	5,788	---	---	4,215
	<i>sign</i>	---	---	---	Positiva	---	Positiva	---	---	Positiva
<b>Medidas de curtose</b>	<i>g<sub>2</sub></i>	não def.	não def.	não def.	7,792	não def.	7,729	não def.	não def.	3,026
	<i>g<sub>2</sub>/ErrStd</i>	---	---	---	7,789	---	7,789	---	---	3,049
	<i>sign</i>	---	---	---	Leptocúrtica	---	Leptocúrtica	---	---	Leptocúrtica

(continua)

Tabela A3.2 – Continuação.

<i>Data de amostragem</i> <i>t</i>		10/4/2007	8/5/2007	12/6/2007	3/7/2007	7/8/2007	9/10/2007
		618	646	681	702	737	800
Dimensão	<i>n</i>	20	20	20	20	20	20
Medidas de localização	—						
	<i>y</i>	<b>262,35</b>	<b>90,80</b>	<b>168,50</b>	<b>16,10</b>	<b>657,30</b>	<b>214,00</b>
	<i>me</i>	0,00	0,00	94,50	12,00	470,00	19,00
	<i>mo</i>	0,00	0,00	0,00	0,00	não def.	0,00
Medidas de dispersão	<i>s</i>	463,42	205,03	252,22	28,42	510,69	483,48
	<i>s</i> <sup>2</sup>	214758	42039	63614	808	260800	233750
	<i>cv</i> %	176,6%	225,8%	149,7%	176,5%	<b>77,7%</b>	225,9%
	<i>x<sub>mín</sub></i>	0	0	0	0	46	0
	<i>x<sub>máx</sub></i>	1673	749	898	114	1908	1732
	<i>A<sub>G</sub></i>	1673	749	898	114	1862	1732
	<i>Q<sub>1</sub></i>	0	0	29,75	0	345,75	0
	<i>Q<sub>3</sub></i>	607,5	0	165,5	13,25	863,25	120,25
	<i>A<sub>IQ</sub></i>	607,5	0	135,75	13,25	517,5	120,25
Medidas de assimetria	<i>g<sub>1</sub></i>	1,867	2,359	2,436	2,731	1,134	2,593
	<i>g<sub>1</sub>/ErrStd</i>	3,645	4,607	4,756	5,332	2,213	5,063
	<i>sign</i>	Não signif.	Positiva	Positiva	Positiva	Não signif.	Positiva
Medidas de curtose	<i>g<sub>2</sub></i>	3,357	5,208	5,312	7,721	0,547	5,932
	<i>g<sub>2</sub>/ErrStd</i>	3,383	5,248	5,353	7,780	0,5517	5,978
	<i>sign</i>	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Leptocúrtica	Mesocúrtica	Leptocúrtica

**Tabela A3.3** – Número de momentos de amostragem (entre os 33 estudados) nos quais se registou cada tipo de ocorrência.

<i>Tipo de ocorrência</i>	<i>Número de registos</i>
Descarga de hidrocarbonetos	1
Dragagens	9
Perfurações/rebentamentos	7
Lavagem de petroleiros	2
Manchas de óleo	3
Descarga de águas residuais	20

**Tabela A3.4** – Número de registos de cada tipo de ocorrência por ponto de amostragem.

*NOTAS: Alguns registos de ocorrências foram referenciados a mais do que um ponto de amostragem; sem ref. significa que o registo não foi referenciado a qualquer ponto de amostragem.*

<i>Ponto de amostragem</i>	<i>Número de registos por ponto de amostragem e por tipo de ocorrência</i>				
	<i>Dragagens</i>	<i>Perfurações/rebentamentos</i>	<i>Lavagem de petroleiros</i>	<i>Manchas de óleo</i>	<i>Descarga de águas residuais</i>
<b>P1</b>					
<b>P2</b>				1	
<b>P3</b>				1	
<b>P4</b>	4		1		19
<b>P5</b>	1	3			
<b>P6</b>	3	2			
<b>P7</b>	3	3			
<b>P8</b>		2		1	2
<b>P9</b>			2		
<b>P10</b>					
<b>sem ref.</b>	1				

**Tabela A3.5** – Algumas medidas descritivas referentes ao movimento portuário mensal entre janeiro de 2003 e dezembro de 2012, calculadas sobre os valores das variáveis número total de embarcações, arqueação bruta total e rácio das anteriores. O *ErrStd* é igual a 0,2209 para  $g_1$  e 0,4383, para  $g_2$ .

*Nota: não. def. significa não definida.*

			<b>Tipo de dados</b>		
<b>Medida descritiva</b>			<b>NT</b>	<b>ABT</b>	<b>ABT / NT</b>
Localização	Média $\bar{y}$		226,6	1 899 741	8425
	Mediana $me$		226,0	1 889 404	8115
	Moda $mo$		228,0	não.def.	não.def.
Dispersão	Desvio padrão $s$		18,47	$2,770 \times 10^5$	1339
	Coeficiente de variação $cv$		8,152%	14,58%	15,90%
	Amplitude global $A_T$		95	1 234 375	6532
	Amplitude interquartílica $A_{IQ}$		22	397 252	1997
Assimetria	Coeficiente de assimetria $g_1$		0,094 71	0,4963	0,7135
	$g_1/ErrStd$		0,4288	2,247	3,230
	significado		Simétrica	Assimetria positiva	Assimetria positiva
Curtose	Coeficiente de curtose $g_2$		0,1384	-0,2424	-0,038 57
	$g_2/ErrStd$		0,3158	-0,5530	-0,0880
	significado		Platicúrtica	Platicúrtica	Platicúrtica
Outras medidas	Mínimo $mín$		178	1 389 888	6338
	máximo $máx$		273	2 624 263	12870
	Primeiro quartil $q_1$		217,0	1 675 970	7374
	Terceiro quartil $q_3$		239,0	2 073 222	9372



## APÊNDICE 4 Cálculos relacionados com a análise comparativa das concentrações totais de HAPs entre diferentes pontos de amostragem e profundidades

**Tabela A4.1** – Comparação das concentrações totais de HAPs entre todos os pontos, para água profunda e para água superficial – teste de Friedman.

	Água profunda	Água superficial
<i>N</i>	33	33
<i>ET</i>	7,511	1,910
<i>GL</i>	9	9
<i>p</i>	<b>0,584</b>	<b>0,993</b>
Conclusão	Não há diferenças significativas.	Não há diferenças significativas.

**Tabela A4.2** – Verificação do pressuposto da normalidade por ponto de amostragem e profundidade – teste de Kolmogorov-Smirnov (teste K-S).

NOTA: \* Não se verifica o pressuposto da normalidade.

Ponto de amostragem	P1F	P1S	P2F	P2S	P3F	P3S	P4F	P4S	P5F	P5S
<i>n</i>	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
<i>ET</i>	2,525	2,987	2,615	2,726	2,860	2,621	2,251	2,648	2,674	2,741
<i>p</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
Conclusão	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

Ponto de amostragem	P6F	P6S	P7F	P7S	P8F	P8S	P9F	P9S	P10F	P10S
<i>n</i>	33	33	33	33	33	33	33	33	33	33
<i>ET</i>	2,836	2,522	2,705	2,607	2,606	2,888	2,799	2,520	2,829	2,625
<i>p</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
Conclusão	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*

**Tabela A4.3** – Comparação das concentrações totais de HAPs entre as duas profundidades estudadas, em cada ponto de amostragem - teste T de Student para amostras emparelhadas.

Ponto de amostragem	$\Delta[\text{HPAs}]_{\text{Total}}$ (Profundo-Superficial)	Diferença média a 95% de confiança	<i>ET</i>	<i>GL</i>	<i>p</i>	Conclusão
<b>P1</b>	-29,4	[ -126,6 ; 67,8 ]	-0,617	32	<b>0,542</b>	Não há diferença significativa.
<b>P2</b>	63,1	[ -53,7 ; 179,9 ]	1,100	32	<b>0,279</b>	Não há diferença significativa.
<b>P3</b>	-62,6	[ -164,5 ; 39,3 ]	-1,252	32	<b>0,220</b>	Não há diferença significativa.
<b>P4</b>	-5,5	[ -122,9 ; 111,8 ]	-0,096	32	<b>0,924</b>	Não há diferença significativa.
<b>P5</b>	-51,8	[ -137,2 ; 33,6 ]	-1,236	32	<b>0,226</b>	Não há diferença significativa.
<b>P6</b>	-57,1	[ -116,0 ; 1,7 ]	-1,977	32	<b>0,057</b>	Não há diferença significativa.
<b>P7</b>	-55,2	[ -143,7 ; 33,2 ]	-1,272	32	<b>0,212</b>	Não há diferença significativa.
<b>P8</b>	22,5	[ -102,1 ; 147,0 ]	0,367	32	<b>0,716</b>	Não há diferença significativa.
<b>P9</b>	-5,7	[ -82,5 ; 71,1 ]	-0,151	32	<b>0,881</b>	Não há diferença significativa.
<b>P10</b>	7,2	[ -126,6 ; 140,9 ]	0,109	32	<b>0,914</b>	Não há diferença significativa.

## APÊNDICE 5 Cálculos relacionados com a análise correlacional das concentrações totais de HAPs no tempo e análise das séries temporais

**Tabela A5.1** – Comparação das concentrações totais de HAPs entre os vários momentos de amostragem, para água profunda e para água superficial – teste de Friedman.

	Água profunda	Água superficial
<i>N</i>	10	10
<i>ET</i>	159,451	135,211
<i>GL</i>	32	32
<i>p</i>	<b>0,000</b>	<b>0,000</b>
Conclusão	Há diferenças significativas.	Há diferenças significativas.

**Tabela A5.2** – Resultados da análise de possíveis correlações da concentração total de HAPs, em ng/L, com o tempo, em dias – teste de Mann Kendall.

Ponto Profundidade	<b>P1 Profunda</b>	<b>P1 Superficial</b>	<b>P2 Profunda</b>	<b>P2 Superficial</b>	<b>P3 Profunda</b>	<b>P3 Superficial</b>	<b>P4 Profunda</b>	<b>P4 Superficial</b>	<b>P5 Profunda</b>	<b>P5 Superficial</b>
<i>S</i>	73	74	85	63	88	125	13	81	123	76
$\sigma^2$	2107	1323	1864	1864	1323	2107	2732	1864	1864	1603
<i>ET</i>	1,569	2,007	1,945	1,436	2,392	2,701	0,2296	1,853	2,826	1,873
<i>p</i>	0,1168	<b>0,0448</b>	0,0517	0,1510	<b>0,0168</b>	<b>0,0069</b>	0,8184	0,0639	<b>0,0047</b>	0,0611
Conclusão	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.
Ponto Profundidade	<b>P6 Profunda</b>	<b>P6 Superficial</b>	<b>P7 Profunda</b>	<b>P7 Superficial</b>	<b>P8 Profunda</b>	<b>P8 Superficial</b>	<b>P9 Profunda</b>	<b>P9 Superficial</b>	<b>P10 Profunda</b>	<b>P10 Superficial</b>
<i>S</i>	87	40	120	85	90	34	23	132	64	97
$\sigma^2$	1024	2332	1603	1864	2106	1603	1864	2332	1603	2107
<i>ET</i>	2,688	0,8077	2,972	1,945	1,939	0,8241	0,5095	2,713	1,573	2,091
<i>p</i>	<b>0,0072</b>	0,4193	<b>0,0030</b>	0,0517	0,0525	0,0517	0,6104	<b>0,0067</b>	0,1156	<b>0,0365</b>
Conclusão	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.	Não há tendência.	Não há tendência.	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>	Não há tendência.	<b>Há tendência.</b>

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela A5.3** – Resultados da análise de possíveis correlações lineares da concentração total de HAPs, em ng/L, com o tempo, em dias:  $[HAPs_{Total}] = m \cdot t + b$ ; teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson. *NOTA: R.I significa relação linear.*

Ponto de amostragem Profundidade	P1 Profunda	P1 Superficial	P2 Profunda	P2 Superficial	P3 Profunda	P3 Superficial	P4 Profunda	P4 Superficial	P5 Profunda	P5 Superficial
<i>m</i>	0,0442	<b>0,4770</b>	<b>0,5753</b>	0,0513	0,1442	0,5328	-0,1149	0,4115	0,1330	<b>0,4366</b>
<i>b</i>	47,94	-81,51	-110,12	19,14	-24,84	-104,89	139,30	-48,37	-17,63	-77,25
<i>r</i>	0,0566	0,3892	0,3774	0,1148	0,3284	0,3295	-0,1273	0,2797	0,3401	0,3644
<i>R</i> <sup>2</sup>	0,32 %	15,15 %	14,24 %	1,32 %	10,78 %	10,85 %	1,62 %	7,82 %	11,57 %	13,28 %
<i>ET</i>	0,316	2,353	2,269	0,644	1,936	1,943	0,714	1,622	2,014	2,179
<i>p</i>	0,7542	<b>0,0252</b>	<b>0,0304</b>	0,5246	0,0621	0,0612	0,4803	0,1149	0,0528	<b>0,0371</b>
<b>Conclusão</b>	R. I. não significativa	R. I. <b>significativa</b>	R. I. <b>significativa</b>	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. <b>significativa</b>
<b>Tipo</b>		<b>Positiva</b>	<b>Positiva</b>							<b>Positiva</b>
Ponto de amostragem Profundidade	P6 Profunda	P6 Superficial	P7 Profunda	P7 Superficial	P8 Profunda	P8 Superficial	P9 Profunda	P9 Superficial	P10 Profunda	P10 Superficial
<i>m</i>	<b>0,1910</b>	0,0365	<b>0,3090</b>	<b>0,4744</b>	0,3054	0,1716	0,0767	0,3380	<b>0,5716</b>	0,3402
<i>b</i>	-47,33	66,52	-71,25	-76,72	-15,08	11,58	50,67	-39,55	-107,33	-29,54
<i>r</i>	0,3782	0,0454	0,4822	0,3565	0,2021	0,1927	0,0898	0,3217	0,3897	0,3058
<i>R</i> <sup>2</sup>	14,30 %	0,21 %	23,25 %	12,71 %	4,08 %	3,71 %	0,81 %	10,35 %	15,19 %	9,35 %
<i>ET</i>	2,275	0,253	3,065	2,124	1,149	1,093	0,502	1,892	2,356	1,789
<i>p</i>	<b>0,0300</b>	0,8018	0,0045	0,0417	0,2594	0,2827	0,6193	0,0679	<b>0,0250</b>	0,0835
<b>Conclusão</b>	R. I. <b>significativa</b>	R. I. não significativa	R. I. <b>significativa</b>	R. I. <b>significativa</b>	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. não significativa	R. I. <b>significativa</b>	R. I. não significativa
<b>Tipo</b>	<b>Positiva</b>		<b>Positiva</b>	<b>Positiva</b>					<b>Positiva</b>	

**Tabela A5.4 –** Exemplo dos cálculos envolvidos nas análises de séries temporais realizadas: cálculos para P5F.

$t$  é o tempo em meses, sendo  $t=1$  correspondente a janeiro de 2005;  $Y$  são os valores reais em tratamento, neste caso [HAPs] em ng/L;  $T$  é a componente de tendência, traduzida pelo ajuste linear aos valores reais,  $Y$  em função de  $t$ ;  $S^*$  é a componente de sazonalidade calculada e não corrigida;  $S$  é a componente de sazonalidade;  $\bar{Y}$  é o valor médio dos valores reais e  $\hat{Y}$  é o valor estimado pelo modelo.

$t$	$Y$	$T$	$S^*=Y-T$	$S$	$\hat{Y}=T+S$	$(Y-\bar{Y})^2$	$(\hat{Y}-\bar{Y})^2$
8	0	-6,20	6,20	37,81	31,61	1694,1	91,2
10	0	1,09	-1,09	-27,14	-26,06	1694,1	4517,9
11	0	4,73	-4,73	-24,59	-19,86	1694,1	3724,0
12	0	8,37	-8,37	-28,24	-19,86	1694,1	3724,0
13	0	12,02	-12,02	-31,88	-19,86	1694,1	3724,0
14	0	15,66	-15,66	-35,52	-19,86	1694,1	3724,0
15	0	19,30	-19,30	-39,17	-19,86	1694,1	3724,0
16	345	22,95	322,05	129,69	152,64	92318,7	12426,8
17	0	26,59	-26,59	81,05	107,64	1694,1	4419,0
18	0	30,23	-30,23	-26,10	4,14	1694,1	1370,8
19	0	33,87	-33,87	3,26	37,14	1694,1	16,2
20	0	37,52	-37,52	37,81	75,33	1694,1	1167,4
21	0	41,16	-41,16	-39,17	1,99	1694,1	1534,0
22	0	44,80	-44,80	-27,14	17,66	1694,1	552,3
23	0	48,45	-48,45	-24,59	23,85	1694,1	299,6
24	0	52,09	-52,09	-28,24	23,85	1694,1	299,6
25	0	55,73	-55,73	-31,88	23,85	1694,1	299,6
26	0	59,37	-59,37	-35,52	23,85	1694,1	299,6
27	0	63,02	-63,02	-39,17	23,85	1694,1	299,6
28	0	66,66	-66,66	129,69	196,35	1694,1	24084,3
29	255	70,30	184,70	81,05	151,35	45727,5	12142,1
30	48	73,95	-25,95	-26,10	47,85	46,8	44,8
31	114	77,59	36,41	3,26	80,85	5305,7	1575,4
32	220	81,23	138,77	37,81	119,04	31983,7	6065,6
34	47	88,52	-41,52	-27,14	61,38	34,1	408,7
$\bar{Y} = 41,16$					Somas →	207605,4	90534,3

**Tendência:**

$$T = 3,643.t + 35,34$$

**Sazonalidade:**

Mês	$S^*_{\text{médio}}$	$S$
jan	-33,87	-31,88
fev	-37,52	-35,52
mar	-41,16	-39,17
abr	127,70	129,69
mai	79,05	81,05
jun	-28,09	-26,10
jul	1,27	3,26
ago	35,82	37,81
set	-41,16	-39,17
out	-29,14	-27,14
nov	-26,59	-24,59
dez	-30,23	-28,24
Soma	-23,92	0,00

Componente	Variância explicada
<b>Tendência</b>	<b>8,63 %</b>
<b>Sazonalidade</b>	<b>34,98 %</b>
<b>Total</b>	<b>43,61 %</b>
<b>Não explicada</b>	<b>56,39 %</b>

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela A5.5** – Coeficiente médio de sazonalidade mensal,  $\bar{S}$ , para as concentrações totais de HAPs (ng/L), entre os vários pontos de amostragem e profundidades. Os meses são apresentados por ordem decrescente do referido valor médio.

Mês	agosto	junho	abril	outubro	dezembro	novembro	maio	janeiro	março	julho	fevereiro	setembro
$\bar{S}$	172,91	135,82	71,64	4,04	-19,77	-21,66	-42,82	-44,03	-48,70	-60,14	-66,44	-80,85

**Tabela A5.6** – Resultados da comparação dos coeficientes de sazonalidade mensais referentes às concentrações totais de HAPs (ng/L), ao longo dos vários pontos de amostragem e profundidades. Os coeficientes foram comparados por pares de meses convenientes para a análise, indicados. Sempre que verificado o pressuposto da normalidade, aplicou-se o teste T para amostras emparelhadas; caso contrário, aplicou-se o teste Wilcoxon, se a amostra simétrica ou o teste do Sinal, nos casos de amostras assimétricas.

Meses comparados →		ago-jun	ago-abr	ago-out
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS, $p$	0,5675	0,7566	0,9434
	Conclusão	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal
<b>Verificação do pressuposto de assimetria das diferenças</b>	$g_1/ErrStd$	---	---	---
<b>Teste à média das diferenças</b>	Teste T, $p$	0,2752	0,0804	<b>0,0029</b>
	Teste Wilcoxon, $p$	---	---	---
	Teste do Sinal, $p$	---	---	---
	Conclusão	Não há diferenças	Não há diferenças	<b>Há diferenças</b>

(continua)

Tabela A5.6 – Continuação.

Meses comparados →		out-dez	out-nov	out-mai	out-jan	out-mar	out-jul	out-fev	fev-set
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS, <i>p</i>	0,4252	0,3154	0,3793	0,4440	0,0229	0,3639	0,1956	0,0033
	Conclusão	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição não normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição não normal
<b>Verificação do pressuposto de assimetria das diferenças</b>	<i>g<sub>1</sub>/ErrStd</i>	---	---	---	---	3,89 Assimétrica	---	---	8,04 Assimétrica
<b>Teste à média das diferenças (p)</b>	Teste T, <i>p</i>	0,2756	0,2556	0,1457	0,1188		0,0989	<b>0,0308</b>	
	Teste Wilcoxon, <i>p</i>	---	---	---	---	---	---	---	---
	Teste do Sinal, <i>p</i>	---	---	---	---	0,2650	---	---	<b>0,0000</b>
	Conclusão	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	<b>Há diferenças</b>	<b>Há diferenças</b>



## APÊNDICE 6 Cálculos relacionados com a análise correlacional do movimento portuário no tempo e análise das séries temporais

**Tabela A6.1** - Resultados da análise correlacional linear e do teste ao coeficiente de correlação linear de Pearson para as variáveis (Y) número total de embarcações (NT), arqueação bruta total (ABT) e rácio das anteriores, em função do tempo expresso em número de meses decorridos desde janeiro de 2003:  $Y = m. t + b$ .

Variável	Correlação linear com o tempo			
	Ord.origem	Declive	Pearson	p-value
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>r</i>	<i>p</i>
<b>NT</b>	241,02	<b>-0,2380</b>	-0,4481	<b>0,000</b>
<b>ABT</b>	1,548x10 <sup>6</sup>	<b>5820</b>	0,7307	<b>0,000</b>
<b>ABT / NT</b>	6326	<b>34,69</b>	0,9010	<b>0,000</b>

**Tabela A6.2** – Exemplo dos cálculos envolvidos nas análises de séries temporais realizadas: cálculos para a variável número total de embarcações.

$t$  é o tempo em meses, sendo  $t=1$  correspondente a janeiro de 2003;  $Y$  são os valores reais em tratamento, neste exemplo o número total de embarcações;  $T$  é a componente de tendência, traduzida pelo ajuste linear aos valores reais,  $Y$  em função de  $t$ ;  $S^*$  é a componente de sazonalidade calculada e não corrigida;  $S$  é a componente de sazonalidade;  $\bar{Y}$  é o valor médio dos valores reais e  $\hat{Y}$  é o valor estimado pelo modelo.

$t$	$Y$	$T$	$S^*=Y-T$	$S$	$\hat{Y}=T+S$	$(Y-\bar{Y})^2$	$(\hat{Y}-\bar{Y})^2$
1	225	240,79	-15,786	-12,334	228,45	2,64	3,34
2	206	240,55	-34,548	-21,996	218,55	425,39	65,18
3	254	240,31	13,690	7,742	248,05	749,39	459,10
4	240	240,07	-0,072	1,380	241,45	178,89	219,83
5	260	239,83	20,166	17,818	257,65	1113,89	962,65
6	232	239,60	-7,596	8,156	247,75	28,89	446,33
7	273	239,36	33,642	14,194	253,55	2150,64	725,04
8	241	239,12	1,880	1,632	240,75	206,64	199,56
9	252	238,88	13,118	3,370	242,25	643,89	244,19
10	251	238,64	12,356	6,108	244,75	594,14	328,57
11	239	238,41	0,594	-9,554	228,85	153,14	4,96
12	229	238,17	-9,168	-16,516	221,65	5,64	24,73
13	222	237,93	-15,930	-12,334	225,60	21,39	1,06
14	219	237,69	-18,692	-21,996	215,70	58,14	119,45
15	258	237,45	20,546	7,742	245,20	984,39	344,87

**Tendência:**

$$T = -0,2380.t + 241,02$$

(continua)

Tabela A6.2 – Continuação.

$t$	$Y$	$T$	$S^*=Y-T$	$S$	$\hat{Y}=T+S$	$(Y-\bar{Y})^2$	$(\hat{Y}-\bar{Y})^2$
16	242	237,22	4,784	1,380	238,60	236,39	143,30
17	269	236,98	32,022	17,818	254,80	1795,64	793,59
18	263	236,74	26,260	8,156	244,90	1323,14	333,82
19	227	236,50	-9,502	14,194	250,70	0,14	579,40
20	202	236,26	-34,264	1,632	237,90	606,39	127,03
21	243	236,03	6,974	3,370	239,40	268,14	163,09
22	222	235,79	-13,788	6,108	241,90	21,39	233,19
23	225	235,55	-10,550	-9,554	226,00	2,64	0,40
24	210	235,31	-25,312	-16,516	218,80	276,39	61,30
25	213	235,07	-22,074	-12,334	222,74	185,64	15,10
26	207	234,84	-27,836	-21,996	212,84	385,14	190,03
27	231	234,60	-3,598	7,742	242,34	19,14	246,95
28	243	234,36	8,640	1,380	235,74	268,14	83,08
29	261	234,12	26,878	17,818	251,94	1181,64	640,84
30	247	233,88	13,116	8,156	242,04	415,14	237,62
31	261	233,65	27,354	14,194	247,84	1181,64	450,07
32	240	233,41	6,592	1,632	235,04	178,89	70,81
33	244	233,17	10,830	3,370	236,54	301,89	98,30
34	228	232,93	-4,932	6,108	239,04	1,89	154,13
35	226	232,69	-6,694	-9,554	223,14	0,39	12,15
36	223	232,46	-9,456	-16,516	215,94	13,14	114,17
37	228	232,22	-4,218	-12,334	219,88	1,89	45,44
38	212	231,98	-19,980	-21,996	209,98	213,89	276,93
39	235	231,74	3,258	7,742	239,48	70,14	165,35
40	217	231,50	-14,504	1,380	232,88	92,64	39,17
41	228	231,27	-3,266	17,818	249,08	1,89	504,40
42	241	231,03	9,972	8,156	239,18	206,64	157,72
43	256	230,79	25,210	14,194	244,98	862,89	337,05
44	247	230,55	16,448	1,632	232,18	415,14	30,90
45	235	230,31	4,686	3,370	233,68	70,14	49,83
46	254	230,08	23,924	6,108	236,18	749,39	91,37
47	218	229,84	-11,838	-9,554	220,28	74,39	40,21
48	195	229,60	-34,600	-16,516	213,08	1000,14	183,36
49	229	229,36	-0,362	-12,334	217,03	5,64	92,10
50	202	229,12	-27,124	-21,996	207,13	606,39	380,13
51	266	228,89	37,114	7,742	236,63	1550,39	100,06
52	224	228,65	-4,648	1,380	230,03	6,89	11,58
53	257	228,41	28,590	17,818	246,23	922,64	384,28
54	247	228,17	18,828	8,156	236,33	415,14	94,15
55	227	227,93	-0,934	14,194	242,13	0,14	240,34
56	226	227,70	-1,696	1,632	229,33	0,39	7,31
57	234	227,46	6,542	3,370	230,83	54,39	17,66
58	247	227,22	19,780	6,108	233,33	415,14	44,93
59	206	226,98	-20,982	-9,554	217,43	425,39	84,59
60	213	226,74	-13,744	-16,516	210,23	185,64	268,86

**Sazonalidade:**

Mês	$S^*_{\text{médio}}$	$S$
jan	-12,33	-12,33
fev	-22,00	-22,00
mar	7,74	7,74
abr	1,38	1,38
mai	17,82	17,82
jun	8,16	8,16
jul	14,19	14,19
ago	1,63	1,63
set	3,37	3,37
out	6,11	6,11
nov	-9,55	-9,55
dez	-16,52	-16,52
Soma	0,00	0,00

Componente	Variância explicada
<b>Tendência</b>	<b>61,78 %</b>
<b>Sazonalidade</b>	<b>20,08 %</b>
<b>Total</b>	<b>41,70 %</b>
<b>Não explicada</b>	<b>38,22 %</b>

(continua)

Tabela A6.2 – Continuação.

$t$	$Y$	$T$	$S^*=Y-T$	$S$	$\hat{Y}=T+S$	$(Y-\bar{Y})^2$	$(\hat{Y}-\bar{Y})^2$
61	228	226,51	1,494	-12,334	214,17	1,89	155,08
62	227	226,27	0,732	-21,996	204,27	0,14	499,65
63	216	226,03	-10,030	7,742	233,77	112,89	51,08
64	220	225,79	-5,792	1,380	227,17	43,89	0,30
65	253	225,55	27,446	17,818	243,37	695,64	280,46
66	226	225,32	0,684	8,156	233,47	0,39	46,88
67	240	225,08	14,922	14,194	239,27	178,89	159,95
68	219	224,84	-5,840	1,632	226,47	58,14	0,02
69	224	224,60	-0,602	3,370	227,97	6,89	1,81
70	226	224,36	1,636	6,108	230,47	0,39	14,80
71	213	224,13	-11,126	-9,554	214,57	185,64	145,27
72	203	223,89	-20,888	-16,516	207,37	558,14	370,68
73	189	223,65	-34,650	-12,334	211,32	1415,64	234,36
74	214	223,41	-9,412	-21,996	201,42	159,39	635,49
75	229	223,17	5,826	7,742	230,92	5,64	18,41
76	221	222,94	-1,936	1,380	224,32	31,64	5,33
77	236	222,70	13,302	17,818	240,52	87,89	192,96
78	225	222,46	2,540	8,156	230,62	2,64	15,93
79	226	222,22	3,778	14,194	236,42	0,39	95,87
80	240	221,98	18,016	1,632	223,62	178,89	9,05
81	229	221,75	7,254	3,370	225,12	5,64	2,28
82	226	221,51	4,492	6,108	227,62	0,39	0,98
83	187	221,27	-34,270	-9,554	211,72	1570,14	222,27
84	188	221,03	-33,032	-16,516	204,52	1491,89	488,80
85	195	220,79	-25,794	-12,334	208,46	1000,14	329,96
86	190	220,56	-30,556	-21,996	198,56	1341,39	787,63
87	215	220,32	-5,318	7,742	228,06	135,14	2,06
88	221	220,08	0,920	1,380	221,46	31,64	26,67
89	230	219,84	10,158	17,818	237,66	11,39	121,78
90	220	219,60	0,396	8,156	227,76	43,89	1,29
91	230	219,37	10,634	14,194	233,56	11,39	48,10
92	208	219,13	-11,128	1,632	220,76	346,89	34,40
93	214	218,89	-4,890	3,370	222,26	159,39	19,05
94	227	218,65	8,348	6,108	224,76	0,14	3,48
95	222	218,41	3,586	-9,554	208,86	21,39	315,59
96	217	218,18	-1,176	-16,516	201,66	92,64	623,24
97	218	217,94	0,062	-12,334	205,60	74,39	441,87
98	178	217,70	-39,700	-21,996	195,70	2364,39	956,09
99	225	217,46	7,538	7,742	225,20	2,64	2,02
100	239	217,22	21,776	1,380	218,60	153,14	64,33
101	232	216,99	15,014	17,818	234,80	28,89	66,90
102	221	216,75	4,252	8,156	224,90	31,64	2,96
103	229	216,51	12,490	14,194	230,70	5,64	16,64
104	228	216,27	11,728	1,632	217,90	1,89	76,05

(continua)

Tabela A6.2 – Continuação.

$t$	$Y$	$T$	$S^*=Y-T$	$S$	$\hat{Y}=T+S$	$(Y-\bar{Y})^2$	$(\hat{Y}-\bar{Y})^2$
105	220	216,03	3,966	3,370	219,40	43,89	52,14
106	217	215,80	1,204	6,108	221,90	92,64	22,28
107	219	215,56	3,442	-9,554	206,00	58,14	425,21
108	212	215,32	-3,320	-16,516	198,80	213,89	773,99
109	209	215,08	-6,082	-12,334	202,75	310,64	570,09
110	202	214,84	-12,844	-21,996	192,85	606,39	1140,86
111	223	214,61	8,394	7,742	222,35	13,14	18,29
112	219	214,37	4,632	1,380	215,75	58,14	118,30
113	222	214,13	7,870	17,818	231,95	21,39	28,34
114	227	213,89	13,108	8,156	222,05	0,14	20,95
115	238	213,65	24,346	14,194	227,85	129,39	1,50
116	228	213,42	14,584	1,632	215,05	1,89	134,02
117	199	213,18	-14,178	3,370	216,55	763,14	101,54
118	221	212,94	8,060	6,108	219,05	31,64	57,40
119	205	212,70	-7,702	-9,554	203,15	467,64	551,15
120	198	212,46	-14,464	-16,516	195,95	819,39	941,05
$\bar{Y} =$	226,63				Somas $\rightarrow$	40610,13	25089,87

Tabela A6.3 – Comparação dos valores das variáveis número total de embarcações por mês ou arqueação bruta total entre os vários tipos de meses – teste de Friedman.

	$NT$	$ABT$
$N$	10	10
$ET$	58,16	52,97
$GL$	11	11
$p$	0,000	0,000
Conclusão	Há diferenças.	Há diferenças.

## Análise Estatística e Correlacional de Micropoluentes num Porto Marítimo Comercial

**Tabela A6.4** – Número total de embarcações mensal médio por tipo de mês,  $\overline{N.T}$ . Os meses são ordenados decrescentemente pelo referido valor médio.

Mês	maio	julho	março	junho	outubro	setembro	abril	agosto	novembro	janeiro	dezembro	fevereiro
$\overline{N.T}$	244,8	240,7	235,2	234,9	231,9	229,4	228,6	227,9	216	215,6	208,8	205,7

**Tabela A6.5** – Resultados da comparação dos valores do Número total de embarcações mensal médio por tipo de mês,  $\overline{N.T}$ , por tipo de mês. Os valores foram comparados por pares de meses convenientes para a análise, indicados. Sendo verificado o pressuposto da normalidade, aplicou-se o teste T para amostras emparelhadas.

Meses comparados →		mai-jul	mai-mar	mar-jun	mar-out	mar-set	mar-abr	mar-ago	mar-nov
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS – p Conclusão	0,9925 <i>Distribuição normal</i>	0,9349 <i>Distribuição normal</i>	0,6226 <i>Distribuição normal</i>	0,7820 <i>Distribuição normal</i>	0,7033 <i>Distribuição normal</i>	0,9777 <i>Distribuição normal</i>	0,4499 <i>Distribuição normal</i>	0,6998 <i>Distribuição normal</i>
<b>Teste à média das diferenças (p)</b>	Teste T Conclusão	0,2765 Não há diferenças	<b>0,0349</b> <b>Há diferenças</b>	0,4698 Não há diferenças	0,2628 Não há diferenças	0,1106 Não há diferenças	0,1243 Não há diferenças	0,1721 Não há diferenças	<b>0,0077</b> <b>Há diferenças</b>

Meses comparados →		nov-jan	nov-dez	nov-fev
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS – p Conclusão	0,9957 <i>Distribuição normal</i>	0,9413 <i>Distribuição normal</i>	0,9034 <i>Distribuição normal</i>
<b>Teste à média das diferenças (p)</b>	Teste T Conclusão	0,4669 Não há diferenças	0,0113 Não há diferenças	0,0810 Não há diferenças

**Tabela A6.6** – Arqueação bruta total mensal média por tipo de mês,  $\overline{ABT}$ . Os meses são ordenados decrescentemente pelo referido valor médio.

Mês	maio	setembro	junho	julho	outubro	agosto	abril	março	novembro	dezembro	janeiro	fevereiro
$\overline{ABT}$	2,083x10 <sup>6</sup>	2,064x10 <sup>6</sup>	2,032x10 <sup>6</sup>	1,956x10 <sup>6</sup>	1,933x10 <sup>6</sup>	1,920x10 <sup>6</sup>	1,904x10 <sup>6</sup>	1,882x10 <sup>6</sup>	1,807x10 <sup>6</sup>	1,785x10 <sup>6</sup>	1,767x10 <sup>6</sup>	1,664x10 <sup>6</sup>

**Tabela A6.7** – Resultados da comparação dos valores do Arqueação bruta total mensal média por tipo de mês,  $\overline{ABT}$ , por tipo de mês. Os valores foram comparados por pares de meses convenientes para a análise, indicados. Sendo verificado o pressuposto da normalidade, aplicou-se o teste T para amostras emparelhadas.

Meses comparados →		mai-set	mai-jun	mai-jul	jul-out	jul-ago	jul-abr	jul-mar	jul-nov
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS – p	0,8653	0,6691	0,8387	0,7025	0,9790	0,5955	0,8685	0,9763
	Conclusão	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal
<b>Teste à média das diferenças (p)</b>	Teste T	0,3650	0,1399	<b>0,0463</b>	0,2561	0,2815	0,1340	0,1089	<b>0,0139</b>
	Conclusão	Não há diferenças	Não há diferenças	<b>Há diferenças</b>	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças	<b>Há diferenças</b>

Meses comparados →		nov-dez	nov-jan	nov-fev
<b>Verificação do pressuposto da normalidade das diferenças</b>	Teste KS – p	0,9511	0,9430	0,4798
	Conclusão	Distribuição normal	Distribuição normal	Distribuição normal
<b>Teste à média das diferenças (p)</b>	Teste T	0,2808	0,2176	0,0535
	Conclusão	Não há diferenças	Não há diferenças	Não há diferenças